

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-003163

(43)Date of publication of application : 06.01.1995

(51)Int.Cl. C08L 83/06
C04B 24/42
C04B 41/64
C08J 3/12
C08J 5/04
C09D183/06
C09D183/06
// C08J 5/18

(21)Application number : 05-248358

(71)Applicant : NAITO SHIZUKA

(22)Date of filing : 04.10.1993

(72)Inventor : NAITO HIROYUKI

(30)Priority

Priority number : 04267544 Priority date : 06.10.1992 Priority country : JP

(54) SOLVENTLESS LIQUID ORGANOSILOXANE COMPOSITION AND USE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the composition which can be moisture-cured into a product flexible and excellent in the retention of the state of adhesion, heat resistance and weather resistance by mixing a specified organopolysiloxane with a specified crosslinking agent and a specified cure accelerator and specifying the total metallic element concentration of the obtained composition.

CONSTITUTION: The composition is obtained by mixing a liquid organopolysiloxane comprising a low-molecular-weight polysiloxane compound composed of an organosilicon group X.Si (wherein X is H or a monovalent hydrocarbon group) and a functional side chain OG (wherein R is H or 1-5 C alkyl) (e.g. low-molecular-weight methylphenylsilicone), a crosslinking agent comprising at least one organometallic compound having monovalent organic groups and a functional group of an alkoxy, acyloxy or oxime group (e.g. aluminum tri-sec-butyrate) and a cure accelerator comprising at least one metal-containing organic compound (e.g. zinc naphthenate) and specifying the total metallic element concentration of the obtained composition at 25 to below 40wt.% in terms of MO_y/2 oxides (wherein M is a metallic element, and y is the valence of the metallic element).

7/9

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-3163

(43)公開日 平成7年(1995)1月6日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/06	L R X			
C 0 4 B 24/42				
41/64				
C 0 8 J 3/12	C F H Z	9268-4F		
5/04	C F H	7310-4F		

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 30 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-248358
(22)出願日	平成5年(1993)10月4日
(31)優先権主張番号	特願平4-267544
(32)優先日	平4(1992)10月6日
(33)優先権主張国	日本 (J P)

(71)出願人	392030254
	内藤 静
	東京都世田谷区成城1丁目30番5号
(72)発明者	内藤 博之
	東京都世田谷区成城1丁目30番5号
(74)代理人	弁理士 庄子 幸男

(54)【発明の名称】 無溶剤のオルガノシロキサン液組成物とその用途

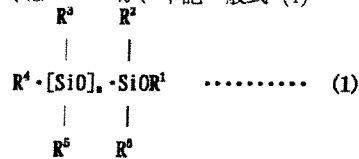
(57)【要約】 (修正有)

【目的】 無溶剤のオルガノシロキサン液組成物とその用途を提供する。

【構成】 液状オルガノポリシロキサン(A)、架橋剤(B)、硬化促進剤(C)の三成分からなる混合液組成物であって；液状オルガノポリシロキサン(A)が有機ケイ素基であるX・Si基(Xは水素原子もしくは一価炭化水素基)と官能性側鎖であるOR基(Rは水素原子もしくはC₁からC₈のアルキル基)で構成される化合物であり、架橋剤(B)が一価有機基と少なくとも1個のアルコキシ基、アシロキシ基もしくはオキシム基機能団を有する有機金属化合物の1種または2種以上の組み合わせであり、硬化促進剤(C)が含金属有機化合物であり、且つ三成分からなる混合液組成物が含有する全金属元素成分が酸化物基準で表わして25重量%以上40重量%未満の範囲で含有されていることを特徴とする無溶剤のオルガノシロキサン液組成物とその用途。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 液状オルガノポリシロキサン(A)、架橋剤(B)および硬化促進剤(C)の三成分からなる混合液組成物であって、液状オルガノポリシロキサン(A)が有機ケイ素基であるX-Si基(Xは水素原子もしくは一価炭化水素基)と官能性側鎖であるOR基(Rは水素原子もしくはC₁からC₅のアルキル基)で構成される低分子量のポリシロキサン化合物からなり、架橋剤(B)が一価有機基と少なくとも1個のアルコキシ基、アシロキシ基もしくは



(式中：R¹は水素原子もしくはC₁からC₅のアルキル基；R²ないしR⁶はそれぞれが水素原子、OR¹基もしくは一価炭化水素基より選ばれた同一もしくは異なる基、nは15より小さい数)で表わされる化合物の1種または2種以上の組み合わせで構成される低分子量のポリシロキサンであり、且つ該液状オルガノポリシロキサン中のケイ素濃度をSiO₂酸化物基準で表わして50重量%以上である請求項1記載の無溶剤のオルガノシロキサン液組成物。

【請求項3】 前記の架橋剤(B)が、下記一般式(2)もしくは(3)



(式中：Nはアルミニウムまたはホウ素元素；Qはケイ素、チタンまたはジルコニウム元素；R¹は水素原子もしくはC₁ないしC₅のアルキル基；R⁷は水素原子、OR¹基もしくは一価有機基より選ばれた基；pは2以下の整数；mは3以下の整数)で表わされる有機金属化合物の1種または2種以上の組み合わせからなる化合物である請求項1ないし2記載の無溶剤のオルガノシロキサン液組成物。

【請求項4】 前記の架橋剤(B)が、少なくともアミノ基を有する一価有機基で構成されるオルガノトリアルコキシシランである請求項1ないし3記載の無溶剤のオルガノシロキサン液組成物。

【請求項5】 前記の架橋剤(B)が、70重量%以下の量で配合されている請求項1ないし4記載の無溶剤のオルガノシロキサン液組成物。

【請求項6】 前記の液状オルガノポリシロキサン(A)もしくは架橋剤(B)の単独または混合液組成物に、官能性側鎖のOR基(Rは水素原子、C₁ないしC₅のアルキル基)を有する固体シリコンレジンが70重量%以下の量で溶解されている請求項1ないし5記載の無溶剤のオルガノシロキサン液組成物。

【請求項7】 前記の液状オルガノポリシロキサン(A)もしくは架橋剤(B)の単独または混合液組成物に、アシロキシ基を有する線状有機高分子化合物の熱可塑性樹脂が30

オキシム基機能団を有する有機金属化合物の1種または2種以上の組み合わせからなり、硬化促進剤(C)が含金属有機化合物の1種または2種以上の組み合わせからなり、且つ該三成分混合液組成物の全金属元素濃度がM₀y/2酸化物基準(Mは金属元素、yは金属元素の価数)で表わして25重量%以上40重量%未満の範囲であることを特徴とする無溶剤のオルガノシロキサン液組成物。

【請求項2】 前記の液状オルガノポリシロキサン(A)が、下記一般式(1)

重量%以下の量で溶解されている請求項1ないし6記載の無溶剤のオルガノシロキサン液組成物。

【請求項8】 前記の液状オルガノポリシロキサン(A)もしくは架橋剤(B)の単独または混合液組成物100重量部に対し、活性剤、充填剤、顔料、着色剤の群より選ばれた1ないし2種以上の組み合わせ充填剤(D)が1ないし500重量部の範囲で予め複合されている請求項1ないし7記載の無溶剤のオルガノシロキサン液組成物。

【請求項9】 前記の活性剤が、ホウ酸含有化合物、クロム酸含有化合物もしくはリン酸含有化合物の1または2種以上の組み合わせ粉末である請求項1ないし8記載の無溶剤のオルガノシロキサン液組成物。

【請求項10】 前記の硬化促進剤(C)が、亜鉛、コバルト、アルミニウム、チタン、ジルコニウムまたは錫元素を含有する含金属有機化合物の群より選ばれた1ないし2種以上の組み合わせからなる化合物である請求項1ないし9記載の無溶剤のオルガノシロキサン液組成物。

【請求項11】 前記の硬化促進剤(C)中に、アルキル基またはトリフルオロ基を有するβ-ケト酸エステル、β-ジケトン化合物およびマロン酸エステルの群より選ばれた1ないし2種以上の組合わせからなるケト・エノール型互変異性化合物が50重量%以下の量で配合されて硬化促進反応がブロックされている請求項1ないし10記載の無溶剤のオルガノシロキサン液組成物。

【請求項12】 前記の硬化促進剤(C)中に、一価もしくは多価のアルコールの群より選ばれた1ないし2種以上の組合わせからなるアルコール類が50重量%以下の量で配合されて硬化促進反応が遅延されている請求項1ないし11記載の無溶剤のオルガノシロキサン液組成物。

【請求項13】 前記のケト・エノール型互変異性化合物またはアルコール類が配合された含金属有機化合物もしくは単独の含金属有機化合物からなる硬化促進剤(C)が10重量%以下の量で配合されている請求項1ないし12記載の無溶剤のオルガノシロキサン液組成物。

【請求項14】 前記の液状オルガノポリシロキサン(A)、架橋剤(B)、シリコンレジンや熱可塑性樹脂さら

に填剤(D)の単独もしくは混合あるいは複合液組成物を、予め水非存在下の100℃以下で10分以上の養生工程に付して含有水分もしくはシラノール基を除去した後、ついで硬化促進剤(C)が配合された一液保存性可能な請求項1ないし13記載の無溶剤のオルガノシロキサン液組成物。

【請求項15】 前記請求項1ないし14のいずれか1項に記載の無溶剤のオルガノシロキサン液組成物が、300℃以下の水もしくは熱との接触によりポリシロキサン結合を主鎖とする独立形状のシロキサン硬化体で形成されることを特徴とする形状ポリマー組成物。

【請求項16】 前記請求項1ないし14のいずれか1項に記載の無溶剤のオルガノシロキサン液組成物が、300℃以下の水もしくは熱との接触によりポリシロキサン結合を主鎖とする塗膜ないしは結着体で形成されることを特徴とする付着性ポリマー組成物。

【請求項17】 前記請求項1ないし14のいずれか1項に記載の無溶剤のオルガノシロキサン液組成物 100重量部に対し、1ないし200重量部範囲で補強材、骨材ないしは成型体の群より選ばれた1ないし2種以上の組合わせ材料が予め混合された複合物が、300℃以下の水もしくは熱との接触によりポリシロキサン結合を主鎖とするシロキサン硬化体で一体化されることを特徴とする複合構造体。

【請求項18】 前記請求項1ないし14のいずれか1項に記載の無溶剤のオルガノシロキサン液組成物を布状もしくはネット状シート母体に塗布含浸し、300℃以下の水もしくは熱との接触により生成するポリシロキサン結合を主鎖とするシロキサン硬化体でシート状に一体化されることを特徴とする複合シート。

【請求項19】 前記請求項1ないし14のいずれか1項に記載の無溶剤のオルガノシロキサン液組成物を板状もしくは特定形状の建材母体表面に塗布し、300℃以下の水もしくは熱との接触により生成するポリシロキサン結合を主鎖とするシロキサン硬化体で塗装されることを特徴とする建材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液状オルガノポリシロキサンを主成分とする無溶剤のオルガノシロキサン液組成物とその用途に関するもので、より詳しくは、膜ないしは繊維、塗料もしくは結着剤、複合構造体、複合シートあるいは建材に応用されるポリシロキサン結合を主鎖とした柔軟性に優れたシロキサン硬化体が、300℃以下の水もしくは熱との接触により形成される無溶剤のオルガノシロキサン液組成物とその用途に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から有機高分子化合物を取り扱う時には、有機溶剤の存在は重要である。特に、塗料における溶剤の役割は重要で、その使用量から見ても塗料用素

材の45ないし50%を溶剤が占められており、その種類も主要なものだけで50種類以上が挙げられている。特に有機溶剤は、塗膜形成材料を溶解分散せしめて流動性を与え、塗装適性ならびに塗膜形成適性を与える上で重要で、欠かすことのできない素材である。このように有機溶剤は有機高分子化合物、特に塗料にとっては切っても切れない縁にある。しかるに、有機溶剤は可燃性が高く危険物取扱指定を受けており、しかも人体が有機溶剤と接すると各種の障害症状（例えば、麻酔作用、中枢神経系や自律神経系障害、肝臓や腎臓障害、皮膚や眼の炎症等）の発生があり、その取り扱いには充分な管理と注意が求められている。

【0003】このように可燃性危険物であり、人体への障害症状を発生させる有害な有機溶剤を、生活環境で汎用されている商品に使用したり提供することは、地球環境を保全して守っていく上から許されることではない。したがって、塗料等の分野でも無溶剤の塗料の開発が強く望まれている。しかし、無溶剤塗料としては水系エマルジョン塗料や粉体塗料が開発されているが、これら塗料では未だ充分な塗膜性能が得られず満足されていない。

【0004】一般に、ワニス、塗料、接着剤、繊維等の材料は有機樹脂類を主原料に構成されている。しかるに、近年変化していく生活環境の中で、不燃・難燃性で無公害が求められる分野はますます広範囲となっている。こうした中で、塗料等は危険で公害等の弊害性を有する有機溶剤を使用していることと共に、主原料の有機樹脂類が熱や火に弱く、燃えやすいことが問題視されている。こうした欠点を持たず無公害で地球環境に優しい代替製品の開発が強く求められている。

【0005】-Si-O-結合を有するシロキサン化合物は熱や光さらに酸化等に強く、耐候性に優れ、耐熱性であることから、以上の要望に答える研究材料として広く取り上げられてきた。その成果は一部実用化されている。その研究成果の代表例ならびに従来技術の問題点を塗料や被覆材分野を中心に以下に列挙する。オルガノシロキサンを塗料に応用したポピュラーな例として、第二次大戦中に開発されたジnkリッチペイントが挙げられる。このペイントはほぼ同量のイソプロピルアルコール溶剤で希釈されたテトラエトキシシラン等の加水分解物に約2倍量の亜鉛粉末を配合した塗料で、この塗料は常温乾燥で塗膜を形成する防錆塗料として汎用されている。

【0006】オルガノシロキサンもしくはその変性オルガノシロキサンの重合体、さらに各種の有機化合物との共重合体を、それ自体や他の各種有機樹脂類と共に有機溶剤に一旦希釈して塗料化することは、当業界における常套手段であり、大半の技術がこの常套手段の応用として開発されている。例えば、同量以上の溶剤共存下の変性テトラアルコキシシランを造膜剤として調製し、これを塗布後自然乾燥もしくは熱風乾燥して耐熱性で防錆性

の塗料とする技術が特公昭63-28942号公報に、オルガノシロキサンを有機溶媒中で塗料化し、常温もしくは加熱下に造膜させる技術が、例えば、特公昭63-58191号公報等に開示されている。

【0007】有機化合物（有機樹脂類）とオルガノシロキサンとを単に複合化させて被覆材等に応用する技術例も大変多く、その大半が加熱により造膜を行っている。その代表的例として、テトラエトキシシランとメチルトリエトキシシランをポリビニルブチラールブチル化メチロールメラミンに混合して塗布し、塗布体を130℃に加熱して塗膜を得ている方法が特公昭55-41274号公報等に開示されている。オルガノシロキサンを耐熱塗料の塗膜剤に利用しようとする研究は多く、その代表例として、耐熱性の無機質材料（リン酸アルミニウム、モリブデン酸亜鉛、炭酸カルシウム、ケイ酸塩亜鉛粉末等）50ないし80重量%にわずかのアルミニウムキレート化合物を加え、これに変性シリコーン樹脂20ないし50重量%加えた塗料を基材に塗布後180℃で焼き付けて耐熱被覆する技術として特公昭63-35183号公報を挙げることができる。

【0008】純粋なオルガノシロキサンを応用している例としては、オルガノポリシロキサン、有機錫化合物、揮発性ジメチルポリシロキサンからなる耐久性で汚れ防止の透明膜を調製している技術（特開平3-68676）等を挙げることができる。硬化促進剤として用いる含金属有機化合物をポリマー形成母体のオルガノシロキサン中で安定に共存させるために、ケト・エノール型互変異性化合物を組み合わせる技術が、分子内にカルボキシル基を有する線状共重合体とアルミニウムアルコラート錯化合物と溶剤との混合組成物の例で特公昭48-17859号公報に開示されている。また、同様の技術は、一部アルコキシシラン基もしくはヒドロキシシラン基を反応させたイソシアネート基、水酸基、エポキシ基、カルボキシル基およびアミノ基の官能基を有する樹脂とエポキシ樹脂を有機溶剤併用の許でキレート化合物の硬化剤を用いるに際し、ケト・エノール型互変異性化合物を併用する技術が特開平1-129066号公報に開示されている。

【0009】一液タイプのオルガノシロキサン組成物を常温で硬化させる技術については米国特許3,294,739号、米国特許3,647,917号や米国特許4,111,890号に記載されている。しかるにこれらの特許には、組成物中に含有されるケイ素等の金属元素濃度を特定範囲に限定して、金属元素が高濃度の場合の生ずる硬化体の無機質的固さや脆さを改善し、硬化体に柔軟性を付与せしめ、さらに基材等への付着追従性を向上させる技術の開示はない。

【0010】またさらに、これらの硬化体をコーティング材料の塗料等に限らず、建材、シート、繊維等に形成せしめて柔軟性あるシロキサンポリマー材料として応用している技術の開示はない。本発明者は、すでに無溶剤のオルガノシロキサン組成物に種々の特定条件を与え、

常温もしくは加熱下で硬化せしめ、塗膜や結着体等の各種有効用途に供せられるポリマー組成物に関する発明（特願平4-180127号、特願平4-36273号）を行ってきた。

【0011】これらの発明技術では、無溶剤の液状オルガノシロキサン組成物中の全金属元素濃度を $MO_{y/2}$ 酸化物基準で表わして40重量%以上含有していることを特徴としているが、その後、前記発明を追試する過程で、全金属元素濃度が40重量%未満のオルガノシロキサン液組成物が、金属元素が高濃度の場合の生ずる硬化体の無機質的固さや脆さを改善し、硬化体に柔軟性を付与せしめ、さらに基材等への付着追従性を向上させるという知見を得、本発明を完成するに至った。

【0012】

【発明が解決しようとする問題点】本明細書では、本発明の無溶剤のオルガノシロキサン液組成物が、300℃以下の水もしくは熱との接触により生成するポリシロキサン結合を主鎖とするシロキサン硬化体を「シロキサンポリマー組成物」と略記することがある。また、本明細書では、以下アルミニウム、ホウ素、ケイ素、チタン、ジルコニウム、亜鉛、コバルトの金属元素濃度もしくは含有量を酸化物基準の重量%で表現するに際して、その表示を省略して「 $MO_{y/2}$ 重量%」で示すことがある。また、本明細書で用いる「付着追従性」とは、ポリマー材料を基材（鋼板等金属、アスベスト板等セメント製品、木材等）に塗布、被覆、接着等の施工で付着せしめ自然環境下に長期暴露された時、その長期の自然環境下で起る基材の膨張収縮等の変化に追従して付着・密着が達成されており、付着が破壊されない状態を云う。

【0013】また本明細書で用いる以下の用語は次のように定義され、後述する発明の具体的説明で詳細に述べる。本発明でいう「シロキサンポリマー組成物」とは、以下に定義する形状ポリマー組成物および付着性ポリマー組成物、ならびに複合構造体、複合シートおよび建材を構成しているシロキサン硬化体を総称している。「形状ポリマー組成物」とは、本発明のオルガノシロキサン液組成物が単独で膜状、薄板のシート状、繊維状、紐状、塊状、球状、角状等ないしは特定された形状に維持された形状体でシロキサン硬化体を形成するポリマー組成物をいう。「付着性ポリマー組成物」とは、本発明のオルガノシロキサン液組成物が塗料・ワニス、下地材やある程度の肉厚を有する被覆保護材、さらに接着剤、バインダー、目地剤、ならびに各種骨材等の固め剤やまとめ剤、さらにセメンティング材やアンカー固定材等の用途で各種基材表面や内部に使用されて、該基材に付着した塗膜や結着体でシロキサン硬化体を形成するポリマー組成物をいう。

【0014】「複合構造体」とは、本発明のオルガノシロキサン液組成物が、ハニカム状、塊状、板状、網状、繊維状、布状等の各種基材から成る補強剤、骨材、成型

体、構造加工体等と一体化した複合体をシロキサン硬化体の仲介により形成している構造体をいう。「複合シート」とは、本発明のオルガノシロキサン液組成物が膜状、網状、ネット状、布状、織物状等のシート母体に塗布含浸された状態でシロキサン硬化体が形成しシート状に一体化しているシートをいう。「建材」とは、本発明のオルガノシロキサン液組成物が鉄等の金属製品、セメント等によるコンクリート製品、窯業セラミック・粘土類製品、ホーロー製品、天然素材による木・竹等の製品やその合成加工製品等の建築資材表面に塗装された状態でシロキサン硬化体を形成させている建材をいう。

【0015】以上の従来技術に見られるように、オルガノポリシロキサンをシロキサンポリマーとして塗料等へ応用する技術は、塗膜・造膜性能、溶剤による希釈性能、塗布後の乾燥性等に優れている-C-C-結合を主鎖とする有機質ポリマーや有機樹脂類を主たる材料とし、これら有機化合物の塗料への応用において、その欠点を補う目的でシロキサン化合物を補足付加させる方法・技術から始まっている。したがって、これらの従来技術では危険・障害性を有する有機溶剤の併用は避けられず、オルガノシロキサンを主材にして無溶剤で不燃・難燃性の膜や繊維等の形状ポリマー組成物、塗料や接着剤等の付着性ポリマー組成物等のシロキサンポリマー組成物を積極的に製造し、商品化していない。また一方、ケイ素元素等の無機質成分濃度を高濃度にして不燃・難燃性や固さを強調した製品の開発も行われてきた。しかるに、含有するケイ素等の金属元素濃度を特定範囲に限定してシロキサンポリマー組成物に柔軟性を付与し、基材等への付着追随性を向上せしめるための工夫が施された技術は見られない。

【0016】本発明者は、従来から使用されてきたポリマーが膜、繊維、塗料、被覆材、結着剤、構造体、シート、建材等に応用される時、これらのポリマーが下記の諸問題点を基本的に抱え、地球の環境保全と省エネルギー・省力化に配慮した技術の克服が欠如していることにまず着目した。

1). -C-C-結合を主鎖とする有機化合物を主材とするポリマーでは；

- (a) 危険・障害性を有する有機溶剤の使用が避けられない。
- (b) 熱や火による酸化に対して大変弱い。
- (c) 燃えた時、有毒・有害ガスを発生する。
- (d) 耐候性到大変乏しい。

2). 不燃性の-Si-O-結合を主鎖とするケイ素化合物を主材とするポリマーでは；

- (a) フレキシビリティがなくて固く、柔軟性に欠ける。
- (b) アルカリ金属元素との反応性が強く、耐アルカリ性に乏しい。
- (c) 水硬性による-Si-O-結合硬化体では細孔が生成し耐透水性に欠ける。

(d) 有機系材料に無機-Si-O-結合材料は密着性がなく、重ね塗りでできない。

以上に加えて本発明者は、先に示した発明技術（特願平4-180127号、特願平4-36273号）では、基材に起る膨張収縮等の変化に追随し得る付着性の確保に十分な注意が払われていなかったことに注目した。

【0017】本発明者は、シロキサン結合（Si-O結合）が基本的に(a) 原子間結合エネルギーは大きく熱や光また酸化等に強いこと、(b) 紫外線領域における波長吸収が小さく耐候性に優れていること、(c) 原子間結合距離が長く電子密度が低く結合回転が容易で、屈曲性が大きいこと等の特長を有していることを前提に、その応用利用、特に自然環境下に長期に暴露される基材へに應用されるオルガノポリシロキサン組成物について鋭意実験・研究を重ねた結果、特定されたオルガノシロキサンの液組成物を調製する時は下記の特性が発揮されることを見出した。

【0018】①特定されたオルガノポリシロキサン液と有機金属化合物の架橋剤ならびに硬化促進剤から構成される液組成物は無溶剤で液状組成物が維持されること。

②特に、オルガノシロキサン液組成物中の全金属元素を $MO_{y/2}$ 酸化物基準で表わして25重量%以上40重量%未満の量範囲に管理する時は、耐熱性が確保されてなお生成ポリマーの脆さが解消され、長期暴露時における基材との付着追随性を効果的に発揮するシロキサンポリマー組成物が形成されること。

③前記の特定されたオルガノシロキサン液組成物に含金属有機化合物を共存させ、熱もしくは水と接触させると湿気硬化機構により上記の有効なシロキサン硬化体のポリマーが形成されること。

④前記の特定されたオルガノシロキサン液組成物にB-O結合、Ti-O結合、Zr-O結合等が包含される時は、-Si-O-結合を主鎖とするポリマーに従来にない高機能性能が付加されること。

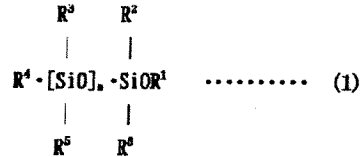
【0019】

【発明の目的】本発明の目的は、湿気硬化により生成する柔軟性で、耐熱性で耐久性に優れたシロキサンポリマー組成物を、膜や繊維、塗料・ワニスや接着剤、複合構造体、複合シート、建材に有効に応用するために、地球環境に優しい無溶剤の特定された素材で、従来技術では達成されなかった上記の諸問題を技術的に解消しているオルガノシロキサン液組成物を提供することにある。

【0020】

【問題点を解決するための手段】本発明によれば、液状オルガノポリシロキサン(A)、架橋剤(B)および硬化促進剤(C)の三成分からなる混合液組成物であって；液状オルガノポリシロキサン(A)が有機ケイ素基であるX・Si基(Xは水素原子もしくは一価炭化水素基)と官能性側鎖であるOR基(Rは水素原子もしくは C_1 から C_8 のアルキル基あるいはアシル基)で構成される低分子量のポリシ

ロキサン化合物からなり、架橋剤(B)が一価有機基と少なくとも1個のアルコキシ基、アシロキシ基もしくはオキシム基機能団を有する有機金属化合物の1種または2種以上の組み合わせからなり、硬化促進剤(C)が含金属有機化合物の1種または2種以上の組み合わせからなり、且つ該三成分混合液組成物の全金属元素濃度がM0



(式中：R¹は水素原子もしくはC₁からC₅のアルキル基；R²ないしR⁶はそれぞれが水素原子、OR¹基もしくは一価炭化水素基より選ばれた同一もしくは異なる基、nは15より小さい数)で表わされる化合物の1種または2種以上の組み合わせで構成される低分子量のポリシロキサンであり、且つ該液状オルガノポリシロキサン中のケイ素濃度をSiO₂酸化物基準で表わして50重量%以上である無溶剤のオルガノシロキサン液組成物が提供される。

【0022】また本発明によれば、前記の架橋剤(B)



(式中：Nはアルミニウムまたはホウ素元素；Qはケイ素、チタンまたはジルコニウム元素；R¹は水素原子もしくはC₁ないしC₅のアルキル基；R⁷は水素原子、OR¹基もしくは一価有機基より選ばれた基；pは2以下の整数；mは3以下の整数)で表わされる有機金属化合物の1種または2種以上の組み合わせからなる化合物である無溶剤のオルガノシロキサン液組成物が提供される。本発明によれば、前記の架橋剤(B)が、少なくともアミノ基を有する一価の有機基で構成されるオルガノトリアルコキシシランである無溶剤のオルガノシロキサン液組成物が提供される。本発明によれば、前記の架橋剤(B)が、70重量%以下の量で配合されている無溶剤のオルガノシロキサン液組成物が提供される。

【0023】本発明によれば、前記の液状オルガノポリシロキサン(A)もしくは架橋剤(B)の単独または混合組成物に、官能性側鎖のOR基(Rは水素原子、C₁ないしC₅のアルキル基あるいはアシル基)を有する固体シリコンレジンが70重量%以下の量で溶解されてる無溶剤のオルガノシロキサン液組成物が提供される。本発明によれば、前記の液状オルガノポリシロキサン(A)もしくは架橋剤(B)の単独または混合組成物に、アシル基を有する線状有機高分子化合物の熱可塑性樹脂が30重量%以下の量で溶解されている無溶剤のオルガノシロキサン液組成物が提供される。

【0024】本発明によれば、前記の三成分からなる混合液組成物100重量部に対し、活性剤、充填剤、顔料、着色剤の群より選ばれた1ないし2種以上の組み合わせ

y/2 酸化物基準(Mは金属元素、yは金属元素の価数)で表わして25重量%以上40重量%未満の範囲である無溶剤のオルガノシロキサン液組成物が提供される。

【0021】本発明によれば、前記の液状オルガノポリシロキサン(A)が、下記一般式(1)

填剤(D)が1ないし500重量部の範囲で予め複合配合されている無溶剤のオルガノシロキサン液組成物が提供される。本発明によれば、前記の活性剤が、ホウ酸含有化合物、クロム酸含有化合物もしくはリン酸含有化合物の1または2種以上の組み合わせ粉末である無溶剤のオルガノシロキサン液組成物が提供される。

【0025】本発明によれば、前記の硬化促進剤(C)が、亜鉛、コバルト、アルミニウム、チタン、ジルコニウムまたは錫元素を含有する含金属有機化合物の群より選ばれた1ないし2種以上の組み合わせからなる化合物である無溶剤のオルガノシロキサン液組成物が提供される。本発明によれば、前記の硬化促進剤(C)中に、アルキル基またはトリフルオロ基を有するβ-ケト酸エステル、β-ジケトン化合物およびマロン酸エステルの群より選ばれた1ないし2種以上の組合わせからなるケト・エノール型互変異性化合物が50重量%以下の量で配合されて硬化促進反応がブロッキングされている無溶剤のオルガノシロキサン液組成物が提供される。

【0026】本発明によれば、前記の硬化促進剤(C)中に、一価もしくは多価のアルコールの群より選ばれた1ないし2種以上の組合わせからなるアルコール類が50重量%以下の量で配合されて硬化促進反応が遅延されている無溶剤のオルガノシロキサン液組成物が提供される。本発明によれば、前記のケト・エノール型互変異性化合物またはアルコール類が配合された含金属有機化合物もしくは単独の含金属有機化合物からなる硬化促進剤(C)が10重量%以下の量で配合されている無溶剤のオルガノシロキサン液組成物が提供される。

【0027】本発明によれば、前記の液状オルガノポリシロキサン(A)、架橋剤(B)、シリコンレジンや熱可塑性樹脂さらに填剤(D)の単独もしくは混合あるいは複合液組成物を、予め水非存在下の100℃以下で10分以上の養生工程に付して含有水分もしくはシラノール基を除去した後、ついで硬化促進剤(C)が配合された一液保存性可能な無溶剤のオルガノシロキサン液組成物が提供される。

【0028】また本発明によれば、前記の無溶剤のオルガノシロキサン液組成物が、300℃以下の水もしくは熱との接触により生成するポリシロキサン結合を主鎖とす

る独立形状のシロキサン硬化体で形成される形状ポリマー組成物が提供される。また本発明によれば、前記の無溶剤のオルガノシロキサン液組成物が、300℃以下の水もしくは熱との接触により生成するポリシロキサン結合を主鎖とする塗膜や結着体で形成される付着性ポリマー組成物が提供される。

【0029】また本発明によれば、前記の無溶剤のオルガノシロキサン液組成物 100重量部に対し、1ないし2000重量部範囲で補強材、骨材ないしは成型体の群より選ばれた1ないし2種以上の組合わせ材料が予め混合された複合物が、300℃以下の水もしくは熱との接触により生成するポリシロキサン結合を主鎖とするシロキサン硬化体で一体化される複合構造体が提供される。また本発明によれば、前記の無溶剤のオルガノシロキサン液組成物を布状もしくはネット状シート母体に塗布含浸し、300℃以下の水もしくは熱との接触により生成するポリシロキサン結合を主鎖とするシロキサン硬化体でシート状に一体化される複合シートが提供される。また本発明によれば、前記の無溶剤のオルガノシロキサン液組成物を板状もしくは特定形状の建材母体表面に塗布し、300℃以下の水もしくは熱との接触により生成するポリシロキサン結合を主鎖とするシロキサン硬化体で塗装される建材が提供される。

【0030】

【作 用】本発明で重要なことは、シロキサンポリマー組成物の原料として有害な溶剤を共存せしめることなく施工作業性良好なオルガノポリシロキサンを主材とする液組成物を調製し、硬化生成するシロキサンポリマー組成物に有効な諸物性を発揮させ、本発明目的の各用途に有効なポリマーとして提供することにある。本発明の生成シロキサンポリマー組成物を不燃・難燃性で耐熱性に優れた製品とするためには、燃えやすい溶剤成分を排除し、熱に弱い有機成分濃度を低く抑えて含有金属元素濃度、特にケイ素濃度を高めておく必要がある。一方、含有金属元素濃度を高めすぎると、生成シロキサンポリマー組成物の物性が限りなく無機質的物性、例えばガラスや陶磁器に見られるような固くて割れやすく、粘りがなく脆くなる傾向にある。したがって、製品に求められる柔軟性や基材に対する付着追随性が損なわれ、本発明の目的を達成することができない。

【0031】本発明の目的である柔軟性で、長期暴露での付着追随性に優れ、しかも耐熱性のあるシロキサンポリマー組成物を得るためには、無機質的物性の欠点を補い改善する必要がある。本発明者は、不燃・難燃性で耐熱性に優れた無機質的性質を持ちながら、有機的性質の柔軟性や付着追随性を有する材料を開発するために鋭意研究を重ねた。その結果、重合度を特定範囲に維持して液状でケイ素濃度を一定量以上に確保し、有機ケイ素の有機基が一価炭化水素基で、一方官能基が水素原子もしくはアルコキシ基である液状オルガノポリシロキサン(A) 50

に、同様に特定された架橋剤(B)と硬化促進剤(C)とが配合された三成分からなる混合液組成物において、含有全金属元素濃度を $M_{0.5/2}$ 酸化物基準で表わして、25重量%以上40重量%未満の量範囲に管理する時は、一般的無機質材料に見られる固さや脆さが改善され、特に長期暴露における基材の膨張収縮に効果的に追従できる付着性を有し、一般有機樹脂類からなるポリマー製品に比べ、不燃・難燃性で耐熱等の特性はなお高いレベルに維持されるシロキサンポリマーが形成できる無溶剤のオルガノシロキサン液組成物を見出した。

【0032】Si-O結合に有機ケイ素基と官能性側鎖であるOR基を保有するオルガノシロキサンとして、炭素数の最も少ないメチルトリメトキシシラン[$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$]を例に挙げると、このケイ素濃度はSiとして20.6重量%であり、 SiO_2 換算で44.1重量%に相当する。これより炭素数の多いメチルトリメトキシシラン[$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$]のケイ素濃度はSiとして14.6重量%であり、 SiO_2 換算で31.2重量%と低い値に相当する。当然のことながら先に示した一般式(1)において R^1 ないし R^6 基の炭素数が多いオルガノポリシロキサン(A)を選べば有機成分の占める割合はさらに増加し、ケイ素濃度は減少することは容易に理解される。

【0033】無溶剤で液状が保持できるオルガノポリシロキサン(A)のケイ素濃度を SiO_2 換算で50重量%以上、好適には53重量%以上の高濃度に維持するためには、オルガノシロキサンをオリゴマー以上に重合させることによって可能である。即ち先に示した一般式(1)の $[-\text{Si}-\text{O}-]_n$ 項のnを少なくとも2以上のポリマーとしておくことによって成立する。例えば、上記で示した SiO_2 濃度44.1重量%のメチルトリメトキシシラン2モルを脱アルコールによる縮合反応させダイマーとした場合のケイ素濃度はSiとして24.7重量%であり、 SiO_2 換算で53.0重量%に相当することになり、縮合反応によりケイ素濃度は増加し高濃度側にシフトすることが容易に理解される。

【0034】しかし一方、nの数が大きくなり重合度が大きくなってしまうと、オルガノポリシロキサン(A)の液粘性が向上してしまい、液粘性調整するための有機溶剤等の希釈剤添加なしで塗料等としての良好な施工作業性を確保することは困難となる。しかも、本発明が地球環境に優しい素材と方法を採用することを目的とし、各種の弊害を起こす有機溶剤を使用しない立場にあることから、有機溶剤による希釈手段を採用することはできない。したがって、本発明の組成物に良好な液状態を確保し、施工作業性を保証するためには、オルガノポリシロキサン(A)のケイ素濃度や重合度にも自ずと上限が生じてくる。

【0035】本発明で用いる液状オルガノポリシロキサン(A)は、有機基が酸素を介さずケイ素に直接結合している有機基を保有していることが、無機系シロキサン結合からなるポリマーの物性と異なる点で重要である。特

に無機系シロキサン結合によるポリマーが持たない柔軟性、付着追従性、撥水性、耐透水性ならびに耐アルカリ性の物性を有効に発揮させるためには、シロキサン結合を十分にカバーできる大きさの有機基、例えば、アルキル基、フェニル基、グリシドキシ基、メタクリロキシ基、アミノアルキル基等からなる一価炭化水素基の有機基を有していることが大切である。特に有機基にアルキル基やフェニル基が好適である。

【0036】従来技術では無機系ならびに有機系を問わず-Si-O-結合を有する化合物は耐アルカリ性が乏しかった事実と比べ、本発明によるポリマー硬化体が-Si-O-結合を主体としていながら、後述する実施例にも示されているように、優れた耐アルカリ性を示すことは驚きに値する。その理由については定かでないが、上述してきたように、①本発明のポリマー硬化体が特定化された架橋化反応で緻密で強固な網目構造を形成していること、②しかもSi-O結合が約 22\AA^2 の平均面積を有しているのに対し、例えば-C≡C結合は約 12\AA^2 の平均面積を有していることから、少なくとも-C≡C結合を2個有している時はSi-O結合を面積的にも充分にカバー保護し得ること、以上のことから本発明のシロキサンポリマー組成物は耐アルカリ性を示すものと思われる。

【0037】さらに、本発明シロキサンポリマー組成物の基本骨格となるSi-O結合は、既にポリマー状の-Si-O-Si-結合をある程度形成しているオルガノポリシロキサン液であることが、そのSiO₂濃度を高めるだけでなく、求めるポリマー骨格の基本構造を確定させ、目的とするシロキサン硬化体の構造形態をある程度予測することができ、求めるシロキサンポリマー組成物の物性を予測し得る上で重要である。さらにまた、加熱硬化により短時間でシロキサン硬化体を形成させようとする時は、ある程度縮合反応が進んでいるポリマー、一般式(1)のnが2以上のオリゴマーもしくは低分子量のポリマーを原料に選ぶことが有効である。

【0038】本発明のシロキサン液組成物を常温ないしは300℃の範囲で有用なポリマーに形成させるためには、液状態を構成しているオルガノポリシロキサンならびに有機金属化合物(架橋剤)の種類、内容、特に有機ケイ素基、水酸基もしくはアルコキシ基の種類と組成、ケイ素濃度、重合度合、養生工程、配合される含金属有機化合物の触媒作用等を慎重に選択・管理コントロールすることが必要である。

【0039】しかも、ここに形成したポリマーが有用な物性を有効に発揮しするなポリマー硬化体とするためには、三次元に広がった網目状ポリマーを緻密で丈夫に形成させる必要がある。しかるに例えば、オルガノシロキサンの官能基が2個以下である場合、線状ポリマーのみが形成されたり、ポリマーの末端官能基部分だけの重合に終り、三次元に広がった網目状ポリマーを形成させることはできない。緻密で丈夫な三次元の網目状ポリマ

ーを形成させるためには、基本骨格母体となるオルガノポリシロキサンの中間ポイント・ポイントで少なくとも3個の官能基を有する架橋剤により、架橋や交差による結合を上下・左右の三次元方向で進行せしめ、線上や平面でなく立体的に広がった構造体を形成させる必要がある。

【0040】したがって、用いる架橋剤が果たす役割が重要で、この役割を有効に果たす架橋剤として、一般式(2) $[R^7_p N \cdot (OR^1)_{3-p}]$ 、もしくは一般式(3) $[R^7_m Q \cdot (OR^1)_{4-m}]$ (式中:Nは3価のアルミニウムまたはホウ素元素;Qは4価のケイ素、チタンまたはジルコニウム元素;R¹は水素原子もしくはC₁ないしC₈のアルキル基;R⁷は水素原子、OR¹基もしくは一価有機基より選ばれた基;pは2以下、mは3以下の整数)で表わされ、-ORの反応性官能基を有している有機金属化合物が有効であることを見出した。

【0041】さらに、本発明者は、本発明の架橋剤(B)において、その一価有機基にアミノアルキル基を有する架橋剤を選ぶ時には、その塩基性アミノ基が配合される酸性の硬化促進剤と中和反応による発熱を起し、縮合ポリマー化に必要な脱アルコール反応が促進させることを見出した。この特性は、常温硬化反応において、早期にポリマー諸物性発現を必要とする時には特に有効である。

【0042】さらに、本発明の架橋剤(B)に関して重要なことは、該架橋剤の有機金属化合物のアルミニウム、ホウ素、ケイ素、チタンもしくはジルコニウムが、シロキサンポリマーを構成するSi-O結合に直接結合して、その構成員の一員としての役割をも果たすところにある。特に本発明においては、ポリマーの主鎖中にケイ素元素以外に部分的ではあるがこれらの3価もしくは4価の金属元素を含有させることにより、寸法大きさの異なる金属元素をSi-O結合中に部分的に混在させることになる。その結果、硬化体自身を全く規則的構造から一部不規則的構造に変化させることになり、硬化体構造に遊びや余裕の空間を生じせしめることになり、結果的に生成したポリマーにタフネスな強靱さを発揮させることが可能となる。

【0043】さらにまた、本発明の架橋剤(B)に関して重要なことは、詳しくは後述するように、該架橋剤(B)のアルミニウム、ホウ素、チタンもしくはジルコニウムの有機金属化合物が架橋剤であると共に硬化促進剤としての機能を兼ね備えていることにある。したがって、該架橋剤(B)の有機金属化合物を選ぶ時は、後述する硬化促進剤(C)の内容と配合量を充分に考慮して配合内容を決定する必要がある。

【0044】さらに、本発明のオルガノシロキサン液組成物が、水ガラス等の無機系シロキサン組成物の場合と基本的に異なる点は、アルカリ金属成分を含有していないことにある。しかも、本発明の液組成物では、縮合に

関与したアルキル基等は脱アルコールによりシロキサン結合より外れると共に、硬化体系より揮散してしまう。その結果、無機系シロキサン組成物の場合に起るアルカリ金属成分が組成物系内に残存することにより生ずる弊害が解消されるばかりでなく、生成したシロキサンポリマー組成物のSi-O結合周辺における電子密度が低くなり、自由度が高くなってシロキサン硬化体のSi-O結合に屈曲性が生じてくる。その結果、本発明のSi-O結合を主鎖とするシロキサン硬化体には柔軟性が付与され、薄板、布やシート等のフレキシビリティー基材の屈曲に追

随できる被覆材料となる。
【0045】さらに本発明者は、予め高分子化している固体シリコンレジンオルガノシロキサン液に溶解せしめておいて液組成物に配合する時は、塗料やバインダー用に使用される液組成物として好適であることを見出した。本発明で云う固体シリコンレジンとは、ペースト状、フレーク状、ゲル状もしくは粉末状の非流動性シリコンレジンを意味する。この場合、高分子化状態が予め確保されているシリコンレジンが液組成物中に特定量の範囲で配合されることによって、液組成物の液粘性を増粘方向で調節でき、作業性をコントロールできると共に、目的とするシロキサンポリマー組成物の構造設計と特性を予め特定できるメリットがある。

【0046】本発明者は、オルガノシロキサン液に溶解可能な線状有機高分子化合物である熱可塑性樹脂を30重量%以下の範囲で溶解せしめ、予め有機高分子化合物が複合された液組成物も本発明で好適に使用し得ることを見出した。この場合、有機高分子化合物が配合されることによって、液組成物中の全金属元素濃度は減少し、不燃・難燃性は軽減する傾向にある。しかるに、本発明のシロキサン組成物が有機質材料上での塗布や結着性が求められる場合、配合された熱可塑性樹脂が有機化合物をベースとする材料への密着性や付着性を向上させるメリットがある。

【0047】なお、オルガノシロキサンによるポリマー硬化体中のケイ素濃度を向上させる他の手段として、原料オルガノシロキサン中に固体のコロイド状もしくは微粉末状シリカやケイ酸塩を添加配合して複合体とする方法もある。しかしこの場合、添加されたシリカもしくはケイ酸塩等が、原料オルガノシロキサンと反応して一つの化合物となり、シロキサン結合の一員としてのポリマー形成は期待できず、所詮混合物である。したがって、添加混合したシリカもしくはケイ酸塩等に不燃・難燃性を期待することはできても、シリカもしくはケイ酸塩等をまとめるシロキサンポリマー硬化体自身に不燃・難燃性がない限り、この複合体に形状が維持できる不燃・難燃性や耐熱性を期待することはできない。

【0048】さらに本発明の無溶剤液組成物は、その用途目的に応じて当業界で一般に用いられている活性剤、充填剤、顔料、着色剤等からなる填料(D)を目的に応じ

て選択して特定された量割合で予め配合しておくことができる。用いられる活性剤、充填剤、顔料、着色剤等の填料(D)は200ミクロン以下、好適には100ミクロン以下の粉末であることが目的を達成する上で有効である。

【0049】上記の架橋化反応を促進させる硬化促進剤(C)として、亜鉛、コバルト、アルミニウムまたは錫等の金属元素からなる含金属有機化合物が有効である。また、本発明においては、上述した架橋剤(B)の有機金属化合物は架橋剤であると共に、上記含金属有機化合物と組み合わせて硬化促進剤としても働き、二役をこなす点で注目される。したがって、上述したように硬化促進剤(C)の添加配合量は、この点も配慮して決定しなければならない。

【0050】本発明者は、本発明液組成物の一液保存性を確実に確保し、施工後起る硬化反応の進捗状況を希望する時間間隔で管理コントロールすることを可能にするために、用いる硬化促進剤(C)を予め封鎖ブロッキングしておくことのできるブロッキング剤を検討し、無水状態で以上の条件を満足するケト・エノール型互変異性化合物やアルコール類がブロッキング剤として有効であることを見出した。

【0051】一般にケト・エノール型互変異性化合物は、アセト酢酸エチルエステルに代表されるようにケト型(βケト酢酸エチルエステル)とエノール型(βオキシシクロトン酸エチルエステル)との間で平衡関係を保って共存する性質を有している。したがって、このケト・エノール型互変異性化合物は分子内で水素結合によるキレート化が起っているため、分子間における水素結合が起りにくく分子間会合を起こさずブロッキング効果を発揮するものと思われる。

【0052】ケト・エノール型互変異性化合物のエノール型は、水素結合によるキレート化が起るため安定化していると考えられている。しかるに、水、アルコールや酢酸のような水酸基を有する化合物が共存すると、この水酸基はケト型カルボニル基の酸素原子と水素結合をつくりやすく、金属元素のキレート化を妨害しブロッキング効果は解消され、金属元素による触媒作用を発揮するものと思われる。

【0053】さらに本発明においては、硬化の反応速度を遅延コントロールさせるために、一価もしくは多価のアルコール類を配合しておくことが有効である。その理由は定かでないが、これらのアルコール類が既に共存していることにより、新たに起る脱アルコール反応を抑制し、反応速度を遅延させるものと推測される。

【0054】さらに本発明を実用化するに当って重要なことは、本発明の液組成物が硬化促進剤の共存下であっても一液保存性を維持できることである。本発明の液組成物を所謂二液タイプの方法で施工することも厭われないが、施工上好適には一液タイプであることが煩雑がなく望ましい。この一液タイプを可能にするには、オルガ

ノシロキサン液組成物中のOR基のRは硬化促進剤の存在下でも安定に存在する有機基のアルコキシ基やアシロキシ基等のみであることが重要である。

【0055】もしも、液状オルガノシロキサン原液のOR基のRが水素原子である所謂シラノール基を有している時は、水の非存在下でも硬化促進剤が共存すると、このシラノール基のOH基は共存するアルコキシ基等との間で脱アルコール反応が起こり、液組成物をポリマー化させる方向で変質する。その結果、液組成物の一液保存性は損なわれ、製品の品質管理を困難にし、製品が目的とする諸物性発現を望めない材料としてしまうことから充分に注意する必要がある。

【0056】したがって、オルガノシロキサン液組成物中、さらには着色剤や顔料等の填料(D)が配合された複合液組成物中に水やシラノール基が含有されている時は、上述してきたように保存中に湿気硬化を進行させていまいわないように、予めの養生工程において水やシラノール基を除去消滅させておく必要がある。養生工程は、調製されたオルガノシロキサン液組成物や複合組成物を予め100℃以下の条件下に放置して含有水やシラノール基を共存するアルコキシ基との間で反応させて除去消滅させることができる。この現象を利用することによって、従来困難とされてきた着色剤や顔料等の填料をオルガノシロキサン液組成物にオープン状態で分散混合させる工程を容易に行えるようにした。

【0057】本発明の液組成物は、既に述べてきたように、大気中に暴露され湿気硬化条件が与えられると、縮合反応を開始してシロキサンポリマー硬化体を形成する。勿論、該反応は常温においても充分可能であるが、300℃以下、好ましくは270℃以下の加熱で湿気硬化条件が与えられてもシロキサンポリマー組成物形成を損なうことはなく、寧ろ脱アルコール反応が促進されポリマー形成が早められる。したがって、本発明の反応を工場ライン等の物理的ならびに時間的制約を受ける条件下で生産性向上が求められる時は、加熱下の硬化反応は大変有効である。

【0058】本発明では、無溶剤のオルガノシロキサン液組成物を用いて、単独もしくは各種の材料を添加配合したり複合化させて、常温ないし300℃以下の条件で湿気硬化をさせると、下記に示す各用途に好適に供せられる。

①単独で膜状、薄板のシート状、繊維状、紐状、塊状、球状、角状等ないしは特定された形状に維持される形状ポリマー組成物。

②塗料・ワニス、下地材やある程度肉厚を有する被覆保護材、さらに接着剤、バインダー、目地剤、ならびに各種骨材等の固め剤やまとめ剤、さらにセメンティング材やアンカー固定材等の用途で各種基材表面や内部に使用され、該基材に付着することにより目的効果を発揮する付着性ポリマー組成物。

③ハニカム状、塊状、板状、網状、繊維状、布状等の補強剤、骨材、成型体、構造加工体等と複合化されて一体化している複合構造体。

④膜状、網状、ネット状、布状、織物状等のシート母体に塗布含浸されて形成される複合シート。

⑤鉄等の金属製品、セメント等によるコンクリート製品、窯業セラミック・粘土類製品、ホーロー製品、天然素材による木・竹等の製品やその合成加工製品等の建築資材表面に塗装された建材。

10 【0059】

【発明の具体的説明】液状オルガノポリシロキサン(A)は、無溶剤で液状混合組成物を調製し、本発明のポリマー硬化体を形成する基礎母体である。したがって、液状オルガノポリシロキサン(A)の内容は、施工作业性や生成シロキサンポリマー組成物の物性を決定する上で重要であり、その選択には充分な検討を行う必要がある。

【0060】本発明で用いる液状オルガノポリシロキサン(A)の有機ケイ素基(X-Si)を構成するXは、水素原子もしくは一価炭化水素基からなり、炭素数がC₁ないしC₈の範囲にあり、Xの原子団が直鎖もしくは分岐したアルキル基、フロロアルキル基、ビニル基、アリル基、アルケニル基、フェニル基、キセニル基、ナフチル基、アリール基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、ベンジル基、アルアルキル基、アラリアル基、エポキシ基、アミノアルキル基等であることが本発明の目的を達成する上で好ましい。以上の有機ケイ素基より、液状オルガノポリシロキサン(A)のケイ素濃度が可能な限り高濃度で、しかも本発明の液組成物中の全金属元素濃度が酸化物基準で25重量%以上40重量%未満に維持され、施工作业性に良好な液状態が確保される時、目的とする物性、特に柔軟性で付着追随性が発揮され、撥水性、耐アルカリ性、耐透水性等の諸物性発現が可能となる。この時のX原子団がアルキルのメチル基やエチル基、またフェニル基であることが、本発明に有効である。

【0061】一方、本発明の液状オルガノポリシロキサン(A)が保有する官能性側鎖のOR基は、湿気硬化による重合反応を進めていく拠点の官能基として重要である。したがって、このOR基は水との加水分解により脱アルコールされてシラノール基を形成したり、硬化促進剤の共存によりOH基を有するシロキサンと脱アルコール反応により重合反応を促進する官能基として重要である。そのためには、このOR基のRは、一価のC_nH_{2n+1}原子団であるアルキル基であることが好ましく、したがって、OR基はアルコキシ基であることが好ましい。

【0062】本発明シロキサンポリマー組成物の不燃・難燃性を確保するために、オルガノポリシロキサン(A)のケイ素濃度をSiO₂酸化物基準で50重量%以上の高濃度に確保する必要がある。その目的は、一般式(1)で表わされる液状オルガノポリシロキサン(A)の[-SiO]_n項のnが2以上の数であるオリゴマーもしくはポリマーを選

ぶことによって達成される。

【0063】しかし、オルガノポリシロキサン(A)の液状態を確保するために、前記一般式(1)のnは15より小さい数であることが好適である。このように用いるオルガノシロキサンの重合度を管理することにより、液の粘度を3000センチポイズ以下の施工上取り扱いやすい状態に確保することが可能となり、従来技術にあるような有機溶剤等の希釈剤による液粘度の調整を行う必要はなく、単独純粋なオルガノシロキサン液組成物をそのまま施工に供することができる。

【0064】液状オルガノポリシロキサン(A)がある程度重合された化合物であることは、生成シロキサン硬化体の大枠の骨格が大半でき上がっていることになり、しかも官能性側鎖にOR基を保有していることによって、特定された骨格のシロキサンポリマー組成物を予め設計できることから有効である。この液状オルガノポリシロキサンとしては、側鎖基がアルキル基で官能基を2個有するD単位や官能基を3個有するT単位のシロキサン化合物の単独、あるいはその組み合わせからなるTD単位で構成され、一般式(1)の $[-Si-O-]$ 項のnが少なくとも2以上のポリマーであればよく、一方、nの上限はポリマーが流動性を失う寸前までを選ぶことができ、一般にはその分子量が 10^2 ないし 10^5 オーダーの低分子量のポリシロキサン化合物であることが好適である。

【0065】液状オルガノポリシロキサン(A)中の官能性側鎖のOR基を含めた有機基の側鎖(R)は、Si-O結合をSiで表わして、そのR/Siの比が1/3ないし2/2の範囲であることがSiO₂濃度を高濃度に保ち、重合反応を効率よく進め、目的とするポリマー硬化体を有効に形成させる上で重要である。本発明で好適に用いられる液状オルガノポリシロキサン(A)の代表例として、次の化合物、メチルメトキシシロキサンのオリゴマー、R/Siの比が1/3ないし2/2の範囲にあるアルキル基、フロロアルキル基、ビニル基、アリル基、アルケニル基、フェニル基、キセニル基、ナフチル基、アリール基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、ベンジル基、アルアルキル基、アラルアリール基、エポキシ基、アミノアルキル基等を有するオルガノポリシロキサン、特に好適にはメチル基もしくはフェニル基を有するオルガノポリシロキサン、テトラメチルもしくはエチルオルソシリケートのオリゴマー、メチルもしくはビニルトリアセトキシシランのオリゴマー等を挙げることができる。しかも、これらの化合物は単独もしくは2種以上の組み合わせで使用することが好適である。

【0066】本発明の液組成物を、柔軟性がある緻密で丈夫な立体的網目構造を有する高分子ポリマーにするためには、ポリシロキサンの末端における重合だけでなく、ポリシロキサン中間の各所で架橋や交差による結合を上下・左右で進行が可能な架橋剤(B)が必要がある。この目的を遂行できる架橋剤(B)として、本発明者はア

ルコキシル基やシラノール基等との縮合反応可能な官能性側鎖OR基を有する一般式(2) $[R^1_p N \cdot (OR^1)_{3-p}]$ で示されるアルミニウム、ホウ素の液状有機化合物、もしくは一般式(3) $[R^7_q Q \cdot (OR^1)_{4-q}]$ で示されるケイ素、チタン、ジルコニウムの液状有機化合物が有効である。しかも有機ケイ素基のR⁷が炭素数の多い化合物であることが柔軟性や付着追随性を発揮する上で好適である。

【0067】以下にその架橋剤(B)の代表的な例を示す。一般式(2)のNがアルミニウム元素である場合、pが0でR¹がイソプロピルもしくはセカンダリーブチル等であり、またNがホウ素元素である場合、pが0でR¹がメチル、エチルもしくはブチル等であるトリアルコキシ基を有する有機金属化合物であることが好適である。

【0068】一般式(3)のQがケイ素元素である場合、R⁷がメトキシ基もしくはエトキシ基であるテトラメチルもしくはエチルオルソシリケート、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメトキシシラン、ジメチルメチルトリフロロプロピルシラン、γ-メタクロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン等の有機金属化合物であることが好適である。

【0069】一般式(3)のQがチタン元素である場合、テトラ-*i*-プロピルチタネイト、テトラ-*n*-ブチルチタネイト等の有機金属化合物であることが好適である。また一般式(3)のQがジルコニウム元素である場合、テトラエチルジルコネイト、テトラ-*i*-プロピルジルコネイト、テトラ-*n*-ブチルジルコネイト等の有機金属化合物であることが好適である。

【0070】これらの有機金属化合物はモノマーであることが架橋効果を発揮する上で好適であるが、一部ダイマー等の重合を開始している化合物を使用することも本発明の目的を損なうものではなく有効である。また、以上の有機金属化合物は、目的や作業性等に合わせて単独もしくは2種以上の組み合わせで使用することが好適である。本発明で用いる架橋剤(B)は、液組成物中に70重量%以下、好ましくは65重量%以下で配合されていることがシロキサンポリマー組成物の架橋効果を向上させ、柔軟性や付着追随性を付与させる上で有効である。

【0071】該架橋剤(B)は有機金属化合物であることから、上述してように、これらの金属化合物は架橋剤であると共に硬化促進剤としての役割も兼ねていることに配慮する必要がある。したがって、これらの有機金属化合物、特にアルミニウム、ホウ素、チタン、ジルコニウム化合物の配合量は、本発明の硬化促進剤(C)の種類や配合割合とも関連するが、本発明組成物中25重量%以内に限定することが、一液保存性や硬化速度、さらに生成

シロキサンポリマー組成物の物性を管理する上から望ましい。

【0072】また本発明においては、生成シロキサンポリマー組成物の基本骨格を設計する上からも、液組成物の液粘性を調製し作業性をコントロールする上からも、固体状のシリコンレジンを選び配合することができる。ただしこの場合、本組成物を液状態で取り扱うとに鑑み固体シリコンレジンオルガノシロキサン液で一旦溶解させてから使用することが重要である。この場合、シリコンレジンは液組成物中に70重量%以下、好適には60重量%以下の範囲で配合されることが、上記の目的が達成できると共に良好な施工作業性を確保する上で好適である。しかし、これらのシリコンレジン、一般にシラノール基を3ないし8重量%含有している傾向にあることから、上述したような養生工程に付してシラノール基を予め封鎖変質しておかないと、一液保存性の確保が不可能となる傾向にある。

【0073】さらに本発明においては、有機質材料への密着性向上や塗料としてのマイナーな改質のために熱可塑性樹脂をオルガノシロキサン中に溶解共存させておくことができる。本発明で用いられる熱可塑性樹脂としては、オルガノシロキサンに溶解するアシル基を有する線状有機高分子化合物が好適である。その例としては、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、セルローズ等の樹脂およびその誘導体、ならびに不飽和カルボン酸との非水溶液中での共重合体等を挙げることができる。

【0074】単量体としては、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、スチレン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、メチルもしくはエチルアクリレート、もしくはアクリル酸エステル等であり、不飽和カルボン酸としてはアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸等を挙げることができる。これらの熱可塑性樹脂は、原料オルガノシロキサン液組成物中に30重量%以下、好適には25重量%以下の範囲で配合されることが、上記の目的が達成できると共に良好な施工作業性を確保する上で好適である。

【0075】本発明のオルガノシロキサン液組成物には、生成シロキサンポリマー組成物に求められる物性、機能性、施工性、用途目的等に応じて、200ミクロン以下の粉末状の活性剤、充填剤、顔料、着色剤等の群より選ばれた填剤(D)を配合することができる。これらの填剤(D)は作業性や諸物性を損なわない範囲でオルガノシロキサン液組成物100重量部に対して1ないし500重量部の範囲、好適には1ないし400重量部の範囲で該填剤(D)を単独もしくは2種以上の組み合わせで配合することができる。配合時期は、硬化促進剤(C)の添加配合前に配合分散せしめておくことが好適である。これら填剤(D)が水分やOH基等を有している時は、これら水分やOH

基を除去する処理工程、例えば乾燥や本発明で特定している養生工程に付してから使用することが重要である。填剤(D)の一例を下記に示す。

【0076】活性剤としては、ホウ酸含有化合物、クロム酸含有化合物やリン酸含有化合物の粉末品を選ぶことができる。この活性剤をオルガノシロキサン組成物に予め配合しておくことによって、例えば鉄等の金属類を基材に選ぶ時は、オルガノシロキサンによる被覆材や結着剤と基材との密着性を向上させ、防食性を期待することができる。このホウ酸、クロム酸やリン酸含有の活性剤化合物として、ホーケイ酸ガラス、ホウ酸亜鉛、リン酸ホウ素、ホウ酸のアルカリ土類金属塩、ホウ酸のアルカリ金属塩、クロム酸亜鉛、クロム酸ストロンチウム、クロム酸鉛、リン酸ケイ素、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、リン酸のアルカリ土類金属塩等の粉末もしくはその変性品や加工品から選ぶことができる。

【0077】充填剤としては、ステンレス、シリコン、亜鉛、アルミニウムや鉄等の金属および合金の粉末、ガラス粉末、陶磁器粉末、ダイヤモンド粉末、酸化ケイ素（珪砂粉末、珪石粉末、シリカ粉末、シリカヒューム等）、溶融アルミナ粉、マグネシヤ粉、炭酸カルシウム、ジルコンサンド、各種粘土（ベントナイト、スメクタイト、ガイロメ、木節粘土等の精製品）、焼成クレー（ボーキサイト、モンモリロナイト、カオリン等の焼成品）、石膏、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、硫酸バリウム、フッ化アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸バリウム、炭酸バリウム、水酸化バリウム、ケイ酸アルミニウム、各種組成内容の釉薬、タルク、マイカ、フライアッシュ等の粒度200ミクロン以下の粉末の中から適宜選ぶことができる。

【0078】顔料としては、二酸化チタン、弁柄、酸化クロム、黄鉛、カーボンブラック、群青等の無機質有色顔料、さらに金属類、合金、非酸化物、酸化物等からなる焼成顔料、さらにまたシリカ系ホワイトカーボン、アルミナ、酸化亜鉛、磁性酸化鉄、窒化ホウ素、炭化ケイ素、各種の粘土粉末等の無機質機能性顔料、さらには有機質顔料から目的に応じて選ぶことができる。

【0079】着色剤としては、上記無機質顔料も使用可能であるが、本発明のオルガノシロキサンは有機基を有していることから、当業界で汎用されてる公知の有機系顔料ならびに染料等を単独もしくは組み合わせより選ぶことによって、希望する色相のシロキサンポリマー組成物を得ることができる。

【0080】以上の各填剤(D)は、オルガノシロキサン組成物の使用目的等を考慮して、その粒度構成、形状、細孔容積、比表面積、吸水性、吸油性等の性状に充分配慮して乾燥、粉碎、分級、混合、焼結、精製等が予め施された材料を単独もしくは2種以上の組み合わせで使用することが好適である。また作業性や使用目的等に合わせて、これら填剤が各種のカップリング材や界面活性剤

等で表面処理された粉末をも選ぶことができる。

【0081】本発明で用いる硬化促進剤(C)は、亜鉛、コバルト、アルミニウムもしくは錫元素からなる含金属有機化合物の単独もしくは2種以上の組み合わせの中から選ぶことが本発明の目的を達成する上から好適である。勿論、上述したように本発明の架橋剤(B)のチタンもしくはジルコニウム有機化合物も硬化促進剤としての役割を果たす点を考慮しておく必要がある。硬化促進剤(C)としての具体的含金属有機化合物の例としては以下の化合物を挙げることができる。ナフテン酸亜鉛、オクチル酸コバルト、ナフテン酸コバルト、アルミニウムトリメトキシドジ、トリス(アセチルアセテネート)アルミニウム、アルミニウムトリ-n-ブトキシド、ジアセチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジラウレート、ジアセチル錫ジオクテート、オクチル酸錫等の公知公用の一般の硬化促進剤を使用することができる。

【0082】本発明において重要なことは、用いる硬化促進剤(C)をケト・エノール型互変異性化合物で予め封鎖ブロッキングして、液状オルガノポリシロキサン(A)と架橋剤(B)と硬化促進剤(C)との三成分混合液よりなる本発明組成物の一液貯蔵安定性を長期に亘り確実に確保することが可能となることにある。ケト・エノール型互変異性化合物については作用の項で述べたように、ケト型とエノール型との間で平衡関係を保って共存する化合物で、分子内に水素結合によるキレート化が起っている。この化合物として、アセト酢酸エチルエステルが代表的で本発明でも好適に用いられる。その他本発明で用いられるケト・エノール型互変異性化合物としては、マロン酸ジエステル、β-ジケトン類であるアセチルアセトン等、ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタン、β位に水酸基を有するケトン類であるダイアセトンアルコール等、β位に水酸基を有するエステル類であるサルチル酸メチル類等を、さらに上記化合物中のアルキル基がトリフルオロ基で構成されている場合等を有効な例として挙げることができる。

【0083】ケト・エノール型互変異性化合物の使用量は、用いる硬化促進剤(C)の種類や配合量、さらには硬化条件等によって異なるが、予め簡単な予備実験を行うことによって容易に決定することができる。一般には硬化促進剤(C)中に50重量%以下の量で配合されていることがブロッキング効果を上げる上から有効である。さらに本発明において重要なことは、用いる硬化促進剤(C)を一価もしくは多価のアルコール等のアルコール類で縮合の反応速度を遅延させることが可能になることにある、このことによって、本発明において硬化ポリマーを形成させる時の硬化速度を管理コントロールすることが可能となることにある。

【0084】本発明で有効に用いられる遅延剤としてのアルコール類の例として、メチルアルコール、エチルア

ルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール等の一価のアルコール、さらにエチレングリコール、グリセリン、エリスリトール等の多価のアルコールを挙げることができる。縮合反応速度の遅延剤となるアルコール類は、用いる硬化促進剤(C)の種類や配合量、さらには硬化条件や遅延の程度等によって異なるが、これも簡単な予備実験を予め行うことによって容易に決定することができる。一般には硬化促進剤(C)中に50重量%以下の量で予め配合されていることが触媒効果を損なわない点から有効である。勿論、上記ブロッキング剤のケト・エノール型互変異性化合物と遅延剤のアルコール類とを併用する場合は、その配合量は両者合わせて、硬化促進剤(C)中に50重量%以下の量で配合されていることが好適である。

【0085】以上のケト・エノール型互変異性化合物でブロッキングされた硬化促進剤(C)や反応遅延剤のアルコール類が配合された硬化促進剤(C)、さらに単独の硬化促進剤(C)の使用量は、液状オルガノポリシロキサン(A)や架橋剤(B)の内容、種類、量割合、さらに硬化促進剤(C)の内容、種類、組み合わせ等によって異なるが、一般には0.1ないし10.0重量%の範囲でよい。特に架橋剤(B)としてアルミニウム、ホウ素、チタンもしくはジルコニウムの有機金属化合物が配合されている時、硬化促進剤(C)の使用量は限りなく少量であってもよい。以上の配合条件を選ぶことによって本発明の硬化縮合反応は順調に進行し、本発明が目的とするシロキサンポリマー組成物の生成を好適に完成させることが可能となる。

【0086】また本発明においては、オルガノポリシロキサン(A)が有するOR基のRが水素原子であることも厭わないが、上述したように水素原子でシラノール基(OH基)を構成している時は、液組成物の一液保存性を確保する上から、架橋剤(B)と共に予め養生工程に付して、シラノール基を消滅させる養生工程が必要である。この工程の採用はシリコーンレジンや熱可塑性樹脂、填剤(D)を併用する時も同様に重要である。

【0087】その養生工程は、液状オルガノポリシロキサン(A)、架橋剤(B)さらにはシリコーンレジンや熱可塑性樹脂、填剤(D)の単独もしくは混合あるいは複合液組成物を、水非存在下の常温ないし100℃以下に少なくとも5分以上、好ましくは8分以上攪拌もしくは静置状態に維持することによって達成される。この場合常温では24時間維持の条件で充分である。この養生により、シラノール基とアルコキシ基やアシロキシ基等との間に脱アルコール反応が起り、シラノール基を消滅消去される。填剤(D)が水分を多く保有している時は、大半の含有水分は予め加熱脱水等の処理により除去してから該養生工程に付することが有効である。

【0088】本発明の液状オルガノポリシロキサン(A)と架橋剤(B)と硬化促進剤(C)と必要に応じて填剤(D)

からなる混合あるいは複合液組成物は、水と接触により硬化反応をスタートする。この時の水は空気中の湿気で充分であるが、積極的に水と接触させることでも構わない。水と接触させる条件は、常温でも良く、また 300℃以下、好ましくは270℃以下なら加熱下でも、加圧下、脱気下等の条件で行うことも可能である。また所望により減圧下、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中で施工することも可能である。要は液組成物中の官能基であるOR基が水により加水分解されてまずOH基であるシラノール基を生成し、ついでこのシラノール基が残る官能基であるOR基と脱アルコール反応を起こしてシロキサン結合の縮合反応が起る条件が整っていればよい。

【0089】本発明によれば、液状オルガノポリシロキサン(A)と架橋剤(B)と硬化促進剤(C)と必要に応じて填料(D)からなる混合あるいは複合液組成を、そのまま特定された形状に維持したり、特定される基材表面に塗布したり含浸させたり、各種の材料と複合化させたりして、湿気を持った大気中に暴露してシロキサンポリマー組成物を形成させる時、作業環境に有機溶剤等の有害物質を拡散汚染させる心配がなく、また燃焼状態にさらされても有害・有毒ガスの発生がなく、本発明組成物が地球環境に優しい材料として安心して使用できることが良く理解される。

【0090】本発明のオルガノシロキサン組成物には、組成物の分散性、含浸性、消泡性、流動性、塗布性などの諸性能を改善するために、該オルガノシロキサン組成物の物性ならびに作業性を損なわない範囲で、フッ素系等の界面活性剤や各種の有機化合物、樹脂、必要により溶剤等を予め添加配合しておくこともできる。本発明のオルガノシロキサンの混合液と上記の填料との混合工程は、組成物が湿気等の水分と接触してしまうと硬化反応をスタートすることから、湿気や水分を避けた条件で行う必要がある。そのためには混合工程を乾燥空気中や減圧下で行うよう配慮する必要がある。また、他の方法として、硬化促進剤を組成物に添加する前にこれら填料を混合配合し、ついで、前記で示した養生工程に付して養生した後、最後に硬化促進剤(C)を所定量添加する方法も採用できる。

【0091】混合方法は、オルガノシロキサン液組成物の内容や使用目的等により自ずと異なるが、土木業界、セメント業界、コンクリート業界、塗料業界、食品業界、化学品製造業界等で一般に用いられている混合機、例えば、モルタルミキサー、攪拌機、混合機、ロール、ホモジナイザー等の中から適宜選んで、均質な液状、ペースト状もしくはモルタル状の混合物が得られる方法を採用すればよい。混合時ならびに作業時の気象条件や環境条件等、例えば冬や夏等を考慮して、混合前の材料（液部や粉部）を予め冷却もしくは加温等の処理調整を行ってから使用することも有効である。

【0092】本発明の無溶剤のオルガノシロキサン液組

成物は、そのままもしくは一部湿気硬化をスタートさせた液組成物を繊維状もしくは膜状の形状を維持させつつ、例えば 300℃以下の熱雰囲気中に60秒以上暴露すると、形状ポリマー組成物の糸状繊維や膜を形成させることができる。好適な一例としては、該液組成物を水面状に流して薄膜状とした後、この薄膜に流動性あるうちに上部に上げると糸状繊維で上げることができる。この糸状繊維を 300℃以下の熱雰囲気中を通過させると繊維状形状ポリマー組成物を回収することができる。膜の場合も水面上を膜形成場所とすると容易に膜状形状ポリマー組成物を回収することができる。

【0093】均質液状態に混合調製されたモルタル状、ペースト状もしくは液状の本発明オルガノシロキサン液組成物は、それ自体公知の方法、例えば、吹き付け法、スプレー法、ハケ塗り、ローラー塗り、コテ塗り、浸漬法、引き上げ法、ノズル法、巻き取り法、流し塗り、流し込み、盛り付け法、パッチング法等の当業界で汎用されている施工方法で自動もしくは手動で目的や用途に合わせ形状ポリマー組成物にしたり、塗装、被覆、保護、接着、固め、まとめ、アンカー等の施工に付して付着性ポリマー組成物とすることができる。勿論、重ね塗りや下地と上塗りとを異なった内容と種類の液組成物で組み合わせ施工することも目的、条件、方法等によっては充分有効である。

【0094】本発明では、オルガノシロキサン液組成物を結着バインダーとして、各種の構造体に求められる施工性、物性、機能性、用途目的等に応じて、ハニカム状、塊状、板状、網状、繊維状、布状等の補強剤、骨材、成型体、構造加工体等を一体化させた複合硬化体による複合構造体を提供することができる。この時好適に使用される骨材、補強材、成型体は粒度 200ミクロン以上の大きめの粉体もしくは下記する材料の中から選ぶことができる。これらの材料は、用途目的、作業性、諸物性等を損なわない範囲、例えば、オルガノシロキサン組成物 100重量部に対し 100ないし2000重量部の広い範囲の量割合で接触させて一体化された複合硬化体による複合構造体とすることができる。

【0095】本発明で用られる粒度 200ミクロン以上の好適な補強材、骨材、成型体等としては、例えば、珪石、珪砂、ロウ石、長石、シャモット、ムライト、アルミナ、ドロマイト、マグネシヤ、ジルコニヤ、カルシヤ、ジルコン、炭素、黒鉛、炭化もしくは窒化物、各種雲母、アスベスト、フレーク状金属粉等の各種骨材を使用することができる。さらに、人工的に製造された大小のガラスビーズ、中空ガラス微細粒、ガラスフレーク、金属フレーク、パーライト、各種の合成軽量骨材、スラッグやフライアッシュ等の産業廃棄物による粉末状もしくは顆粒状の人工骨材等を使用することができる。さらにまた、木、竹、植物性繊維、フレーク状もしくは繊維状金属や、ガラス繊維、ロックウール、天然鉱物繊維、

カーボン繊維等の無機質繊維や、有機系繊維のステープル、織物、スライバー、網、ネット、マット、織布、不織布等の繊維質補強材や成型体も使用できる。さらに、以上の骨材等を素材として組み合わせ成型されたハニカム状等の成型体も使用することができる。

【0096】本発明で用られる以上の骨材、補強材、成型体等は各種の粒度構成ならびに形状を有しているが、それらは用途目的や求められる諸物性等により適宜選び使用することができる。また、施工作業上や用途目的等によっては、各種カップリング材、界面活性剤、樹脂類等で予め処理された材料をも使用することができる。これらの骨材、補強材、成型体等に対して本発明のオルガノシロキサン組成物をバインダーに一体化した複合硬化体の固化体もしくは構造体とする方法は種々あるが、例えば、骨材、補強材、成型体等と本発明のオルガノシロキサン組成物を一緒に混合した後一定の型枠や容器内で全体を一緒に硬化させる方法や、さらには骨材、補強材、成型体等を予め型枠や容器内に投入、もしくは放置された状態で、本発明組成物をその中に流し込んだり、含浸させて硬化させて一体化させ複合硬化体とする方法等がある。これらの方法は、目的、用途、環境条件等により適宜選んで採用することができる。

【0097】本発明では、各種の素材、例えば天然品、合成品、鉱物品、ガラス・セラミックス品等からなる膜状、網状、ネット状、布状、織物状等のシート母体に本発明のオルガノシロキサン液組成物を塗布含浸させてポリマー化させて複合シートを形成させることができる。また本発明では、鉄等の金属製品、セメント等によるコンクリート製品、窯業セラミック・粘土類製品、ホーロー製品、天然素材による木・竹等の製品やその合成加工製品等の各種建築資材表面に本発明のオルガノシロキサン液組成物を塗布して、各種有効な大小様々な建築資材を製造することができる。

【0098】以上の内容から理解されるように、本発明の無溶剤オルガノシロキサン液組成物は幅広い用途分野、例えば社会・生活関連、製造・工業界、建設・土木業界、サービス業界等での使用が可能で、特に限定されるものではないが、次の対象物や被施工場所等を例として挙げることができる。紙やパルプ、鉄等金属、ステンレス等合金、岩石、ガラス、石膏、セラミックス、スラッグ、アスファルト、木材、繊維等で構成されている部品、各種材料、構造物、各種装置、床、壁、ブロック、煙道、煙突、炉および炉回り、道路、トンネル、橋、建材、建造物等の表面；また、ロットマーキングの必要なインゴットや装置等の面；また、被含浸対象物として上記材料による各種織物、成型体、構造物、ハニカム体等

をそれぞれ有用な被施工場所や対象物等として挙げるることができる。

【0099】本発明のオルガノシロキサン液組成物は、上記の各箇所における補修、下地処理、前処理、穴埋め材、仕上げ材、盛り付け材、耐スベリ材等の材料として好適に使用することができる。また、本発明の液組成物に各種の窯業材料、繊維質材料、研磨材、耐摩耗材、各種無機化合物等が配合されて、耐水、耐熱、耐火、耐酸等の各種ニーズに応える複合材料として応用でき、上記と同様の各種材料の固化材、加工材、接着剤、結着剤、目地材等として、化学工場、食品工場、メッキ工場、温泉、食堂、ホテル等の厨房、煙道、排水溝、建材等に応用できる。

【0100】さらにまた、本発明のオルガノシロキサン液組成物は、各種成型用型材の流し込み成型固め材として、耐火炉材、煙突、ボイラー、構造物等の損傷箇所の流し込み補修材料として、さらにまた、ガラクタ状（不規則形状）もしくは特定な形状に成型された産業廃棄物、例えば、原子力発電所から廃棄される放射性廃棄物の固形体等を処理処分する注入固化材として好適に使用することもできる。さらにまた本発明のオルガノシロキサン液組成物は、タンク、タワー、建造物等の構造物や装置類等のアンカー固定材、さらに上記した各分野での埋め込みや可塑性パッチング材等が求められる箇所での固定セメント材としても好適に使用することができる。

【0101】

【発明の効果】本発明によれば、膜もしくは繊維等、塗料・ワニスもしくはバインダー等、複合構造体、複合シート、建材等に有効に応用される柔軟性で付着追随性に優れ、耐熱性を有し耐候性に優れたシロキサンポリマー組成物を湿気硬化により形成させる地球環境に優しい無溶剤のオルガノシロキサン液組成物が提供される。

【0102】

【実施例】以下本発明の無溶剤のオルガノシロキサン液組成物とその用途について具体的実施例を以て説明する。なお、本実施例において、原料液状オルガノポリシロキサン(A)を「OS-A」、OS-Aと架橋剤(B)の二成分混合組成物を「OS-AB」、さらに硬化促進剤の配合された本発明無溶剤オルガノシロキサン液組成物を「OS液組成物」と省略記載する。%は重量で示す。

【0103】実施例 1

(I) 本発明液組成物(OS液組成物)の原料ならびに液組成物の調製と内容。

1) 液状オルガノポリシロキサン(A) (OS-A) に用いた液状のシロキサン原料とそのケイ素濃度(SiO₂ %)を表1に併せ示す。

表 1

仮 称	化 合 物 名	SiO ₂ (%)	製造 ^{a)} と品名
SL-MF1	メチル・フェニル系低分子量シリコーン	55.7	TD: DC 3037
SL-MF2	メチル・フェニル系低分子量シリコーン	54.5	TD: DC 3074
SL-MF3	メチル・フェニル系低分子量シリコーン	53.0	TD: 試作品
SL-F	フェニル系低分子量シリコーン	63.5	SS: KR 217
SL-M	メチル系低分子量シリコーン	66.3	TD: SR 2402
SL-MFR	メチル・フェニル系高分子量 液状シリコーンレジン	72.8	TD: SR 2414
SL-MD	メチルトリエトキシシランオリゴマー	53.1	TD: 試作品
SL-MSO	メチルシリケートオリゴマー	51.0	TM: M-51
SL-ESO	エチルシリケートオリゴマー	54.0	TM: 試作品

a): 製造社 TD: 東レ・ダウコーニング・シリコーン

SS: 信越化学工業

TM: 多摩化学工業

【0104】2) 架橋剤(B)の原料とその含有金属元素
濃度(MO₂/2 %)を表2示す。

表 2

仮 称	化 合 物 名	MO ₂ /2 (%)	製造社 ^{b)} と品名
B-ASB	アルミニウム・トリセカンダリー ブチレート	20.7	DC: ASB
B-TMB	トリメトキシ・ボレート	33.5	KK: TMB
B-MTM	メチルトリメトキシシラン	44.1	SS: KBM 13
B-MTE	メチルトリエトキシシラン	33.6	SS: KBE 13
B-HTE	ヒドロキシプロピルトリエトキシ シラン	28.5	TD: AY43-024
B-DMDM	ジメチルジメトキシシラン	49.9	TD: AY43-004
B-CPDM	メタクリロキシプロピルメチル ジメトキシシラン	29.5	TD: AY43-060
B-FTM	フェニルトリメトキシシラン	30.2	TD: AY43-040
B-FTE	ジフェニルジメトキシシラン	24.6	TD: AY43-047
B-GTM	グリシドキシプロピルトリメトキシ シラン	25.4	TD: SH 6040
B-APE	アミノプロピルトリエトキシシラン	27.1	SS: KBE 903
B-AUE	ウレイドプロピルトリエトキシシラン	22.7	TD: AY43-031
B-FFM	トリフルオロトリメトキシシラン	39.4	TD: 試作品
B-TBT	テトラ- <i>n</i> -ブトキシチタン	23.5	NS: TBT
B-TPT	テトラ- <i>i</i> -プロポキシチタン	28.2	NS: TPT
B-TBZ	テトラ- <i>n</i> -ブトキシジルコニウム	22.6	NS: TBZ

b): TM: 多摩化学工業 SS: 信越化学工業

KK: 郡山化成

NS: 日本曹達

CM: 市販試薬

DC: 大

八化学工業

TD: 東レ・ダウコーニング・シリコーン

【0105】3) 固体シリコンレジンおよび熱可塑性樹

脂の樹脂類原料、ならびにそのケイ素濃度(SiO₂ %)を表 50

3に併せ示す。なお、これらの樹脂類は表4に示される
架橋剤(B)に溶解せしめてからOS-Aと配合してOS
-A Bに調製した。なお、本実施例では固体シリコンレ
ジンや熱可塑性樹脂の樹脂類原料を架橋剤(B)のフェニ
ルトリメトキシシラン(仮称: B-FTM)に50重量%濃度
で溶解せしめて液組成物(仮称: BSR-MF1, BSR-MF2, BHR-
AC, BHR-PE)としてからOS-A Bに配合調製した。

表 3

仮 称	化 合 物 名	SiO ₂ (%)	製造社 ^{c)} と品名
SR-MF1	メチル・フェニル系高分子量 フレーク状シリコーンレジン	51.4	TD: SH 6018
SR-MF2	メチル・フェニル系高分子量 粉末状シリコーンレジン	55.6	TD: DC6-2230
HR-AC	低分子量アクリル樹脂	0.	MR: BR-101
HR-PE	低分子量ポリエステル樹脂	0.	MR: 試作品

c): 製造社 TD: 東レ・ダウコーニング・シリコーン
MR: 三菱レイヨン

【0106】4) 表1に示したOS-Aと表2に示した架橋剤(B)ならびにフェニルトリメトキシシランに30重量%濃度で溶解せしめた樹脂類原料で調製された二成分混合液組成物(OS-AB)の配合内容とそのMO_{y/2}濃度(%)、さらに各養生工程条件を表4に併せ示す。一方

比較例(AB-11、12)の配合内容等も同時に示す。なお本実施例においては、後述する総合硬化促進剤〔含むブロッキング剤や反応遅延剤〕のMO_{y/2}濃度(%)は全て40重量%以下であり、その配合量も10重量%以下であることから、本発明OS液組成物中のMO_{y/2}濃度(%)をOS-AB組成物段階で便宜上示して参考とした。

表 4-1

OS-AB 液組成物 試料番号	OS-A組成物と樹脂類		架 橋 剤		MO _{7/2} 濃 度 (%)	養生 工程	
	内 容	重量%	内 容	重量%		℃	時間
AB-1	SL-MF1	20	B-FTM	32	39.2	40	20
	SL-MF2	15	B-CPDM	10			
	SL-MFR	3	B-GTM	10			
			B-TBT	5			
			B-TMB	5			
AB-2	SL-F	5	B-MTE	9	38.5	60	10
	SL-MF1	28	B-FTM	42			
			B-GTM	8			
			B-TBT	5			
			B-TMB	3			
AB-3	SL-MF1	20	B-GTM	10	36.6	80	6
	SL-M	6	B-FTM	46			
	SL-MS0	5	B-TPT	3			
	SR-MF1	5	B-TMB	5			
AB-4	SL-MF2	30	B-CPDM	12	39.0	25	24
	SR-MF2	5	B-FFM	3			
			B-FTM	42			
			B-TBZ	5			
			B-TMB	3			

表 4-2

OS-AB 液組成物 試料番号	OS-A組成物と樹脂類		架 橋 剤		MO _{7/2} 濃 度 (%)	養生 工程	
	内 容	重量%	内 容	重量%		℃	時間
AB-5	SL-MF2	25	B-MTE	3	34.0	20	48
	HR-PE	10	B-DMDM	4			
			B-GTM	12			
			B-FTM	40			
			B-TBT	3			
			B-TMB	3			
AB-6	SL-MF2	20	B-FTM	40	29.0	20	48
	SR-MD	2	B-CPDM	8			
	HR-AC	20	B-TBZ	4			

35

36

			B-ASB B-TMB	1 5			
AB-7	SL-MF3	45	B-FTM B-HTE B-AUE B-TMB	33 8 12 2	39.5	20	48
AB-8	SL-MF3 SR-MF1	30 10	B-FTM B-FTE B-APE B-TMB	30 15 10 5	38.3	20	48

表 4-3

OS-AB 液組成物 試料番号	OS-A組成物と樹脂類		架 橋 剤		MO _{7/2} 濃 度 (%)	養生 工程	
	内 容	重量%	内 容	重量%		℃	時間
AB-9	SL-MF3	40	B-FTM B-HTE B-CPDM	30 15 15	39.7	20	48
AB-10	SL-MF2 SL-MF3	30 10	B-CPDM B-FTM B-AUE	20 30 10	38.9	20	48
AB-11 比較例	SL-MF2	65	B-MTE B-MTM B-FTM B-TBT B-TMB	3 5 20 2 5	47.3	60	10
AB-12 比較例	SL-MF3 HR-AC	10 30	B-FTM B-GTM B-ASB	30 25 5	21.7	20	48

【0107】5) 本実施例で用いた硬化促進剤(C) 原料の含金属有機化合物ならびにプロッキング剤、反応遅延剤をそれぞれ市販試薬より選択し、表5に併せ示す。な

40

お、含金属有機化合物中の金属元素濃度を MO_{7/2} 濃度(重量%) 表示により併せて表5に示す。

表 5

硬化促進剤化合物名	MO _{7/2} 濃度	仮称
ナフテン酸亜鉛	32.5	C-Zn
オクチル酸コバルト	21.7	C-Co
アルミニウムトリ-n-ブトキシド	41.6	C-BAl
トリス(アセチルアセトネート)アルミニウム	37.0	C-AAI
ジブチル錫ジラウレート	23.9	C-SnB
ジブチル錫ジアセテート	42.9	C-SnA
ブロッキング剤化合物名	MO _{7/2} 濃度	仮称
アセト酢酸エチルエステル	0.	CB-AAE
マロン酸ジエステル	0.	CB-ME
ベンゾイルアセトン	0.	CB-BA
トリフルオロ酢酸エチルエステル	0.	CB-FAE
反応遅延剤化合物名	MO _{7/2} 濃度	仮称
メチルアルコール	0.	CD-MA
イソブタノール	0.	CD-IB
エチレングリコール	0.	CD-EG
グリセリン	0.	CD-GL

【0108】6) 含金属有機化合物、ブロッキング剤および反応遅延剤が組み合わされた総合硬化促進剤(C)の組成内容を表6に示す。なお、含有金属元素濃度を MO_{7/2} 濃度表示で表6に併せ示す。

表 6

試料 番号	含金属有機化合物		ブロッキング剤		反応遅延剤		MO _{7/2} 濃度 (%)
	内容	重量%	内容	重量%	内容	重量%	
C-1	C-Zn	50	CB-AAE	50	—	—	16.2
C-2	C-Co	50	CB-AAE	50	—	—	10.9
C-3	C-BAl	50	CB-AAE	50	—	—	20.8
C-4	C-AAI	50	CB-AAE	50	—	—	18.5
C-5	C-SnA	80	CB-AAE	20	—	—	34.3
C-6	C-SnB	60	CB-ME	40	—	—	25.3
C-7	C-SnA	60	CB-BA	40	—	—	25.7
C-8	C-SnA	60	CB-FAE	40	—	—	25.7
C-9	C-SnB	70	—	—	CD-MA	30	16.7
C-10	C-SnA	80	—	—	CD-EG	20	34.3
C-11	C-SnA	90	—	—	CD-GL	10	38.6
C-12	C-SnA	65	CB-AAE	25	CD-IB	10	27.9
C-13	C-SnA	55	—	—	CD-IB	25	32.9
	C-AAI	25	—	—	—	—	

【0109】実施例 2

組成物

(II) オルガノシロキサン液組成物とシロキサンポリマー 50 本実施例調製してオルガノシロキサン液組成物17種類を

表7に示す。比較例として次の6種類を選んだ。OH基を有するシリコンレジンが配合された液組成物（OS-A B試料番号：A B-3）を養生工程に付さなかった場合（試料番号：H- 1）、含有金属元素濃度が40重量%以上である二液混合液組成物（OS-A B試料番号：A B-10）の場合（試料番号：H- 2）、含有金属元素濃度が25重量%以下である二液混合液組成物（OS-A B試料番号：A B-11）の場合（試料番号：H- 3）、二液混合液組成物（OS-A B試料番号：A B-3）の配合で架橋剤を配合しなかった場合（試料番号：H- 4）、また有機化合物を原料とする汎用塗料（市販品）のアクリル系塗料の場合（試料番号：H- 5）、市販品の焼付硬化型水ガラス系塗料の場合（試料番号：H- 6）を選んだ。オルガノシロキサン液組成物の一液保存性を下記に示す試験方法で確認し、ついでシロキサン硬化体を表7に示す硬化条件で行い、生成シロキサン硬化体について下記に示す試験方法により付着追随性ならびに耐熱性について試験し、各資料の評価を行い、その結果を表7に併せ示す。

【0110】試験方法：

一液保存性

供試料のオルガノシロキサン液組成物を密封した容器に

採り、室温に1ヶ月間放置し、放置後の供試料が全く変化していない場合を一液保存性「有」、ゲル化や皮張り現象等を起こしている場合を一液保存性「無」とした。

耐熱性

JIS K 5400記載の塗料一般試験方法に準拠して、JIS G 3141に規定されている0.4 mm厚の鋼板基材に、試料の液組成物を吹き付け法により膜厚約30ミクロンで塗布し、表7に示す硬化条件で造膜硬化させて鋼板に試料が塗布された供試体を調製した。この供試体を250℃に保持された電気炉内に24時間暴露した後供試体の表面状態を観察し、クラック、剥れ、変色等の異常状態が確認されない場合を耐熱性「有」、異常状態がある場合を耐熱性「無」と評価した。

付着追随性

耐熱性の試験法において調製した0.4 mm厚の鋼板基材に試料が塗布されて造膜硬化された供試体を用いて、JIS K 5400 6.16 に記載の屈曲試験機を用いて心棒4 mmφを介して屈曲させ、この屈曲により供試体塗膜面にクラックや剥れ等の異常のない状態を付着追随性「有」、異常ある状態を「無」と評価した。

【0111】

表 7

試料 番号	OS-AB液		硬化触媒(C)		組成物 の一液 保存性	硬化 条件 ℃×h	耐熱 性	付 着 追随性
	番 号	wt%	番 号	wt%				
S-1	AB-1	95	C-12	5	有	25 × 120	有	有
S-2	AB-3	95	C-12	5	有	25 × 120	有	有
S-3	AB-4	98	C-5	2	有	180 × 0.06	有	有
S-4	AB-5	97	C-6	3	有	25 × 120	有	有
S-5	AB-6	98	C-11	2	有	180 × 0.17	有	有
S-6	AB-1	90	C-1	10	有	150 × 0.30	有	有
S-7	AB-2	90	C-2	10	有	150 × 0.30	有	有
S-8	AB-2	90	C-3	10	有	150 × 0.30	有	有
S-9	AB-2	90	C-4	10	有	150 × 0.30	有	有
S-10	AB-7	95	C-7	5	有	200 × 0.10	有	有
S-11	AB-7	95	C-8	5	有	200 × 0.10	有	有
S-12	AB-7	95	C-9	5	有	200 × 0.10	有	有
S-13	AB-7	92	C-13	8	有	25 × 120	有	有
S-14	AB-8	92	C-13	8	有	25 × 120	有	有
S-15	AB-9	92	C-13	8	有	25 × 120	有	有
S-16	AB-8	92	C-12	8	有	150 × 0.20	有	有
S-17	AB-10	92	C-12	8	有	60 × 1	有	有
H-1	AB-3	95	C-5	5	無	—	—	—
H-2	AB-11	95	C-5	5	有	25 × 168	有	無
H-3	AB-12	95	C-5	5	有	25 × 168	無	有
H-4	架橋剤なし系	—	—	—	有	25 × 168	無	無
H-5	アクリル塗料	—	—	—	有	25 × 168	無	有
H-6	水ガラス塗料	—	—	—	無	35 × 0.5	無	無

【0112】以上の結果、本発明のオルガノシロキサン液組成物を無溶剤で全金属成分濃度を $\text{MO}_{y/2}$ 酸化物基準で表わして25重量%以上40重量%未満の範囲に管理して一液保存性のある液組成物に調製する時は、生成するシロキサンポリマー組成物に耐熱性、付着追随性いずれの物性をも付与されていることが良く理解される。これに反し、養生工程に付されなかった液組成物では一液保存性がなく一週間でゲル化してしまった。また、 $\text{MO}_{y/2}$ 酸化物基準で40重量%以上の金属元素濃度の液組成物では3 mmφでの屈曲では塗膜に亀裂が生じ付着追随性がなく、 $\text{MO}_{y/2}$ 酸化物基準で25重量%以下の金属元素濃度では耐熱性がなかった。また液組成物に架橋剤が配合されていないと常温に長期（一週間）放置しても全く硬化せず造膜しなかった。有機樹脂系の塗料では耐熱性が全くなかった。水ガラス系の塗料では付着追随性が全くなかった。

【0113】実施例 3

(III) 形状ポリマー組成物としての応用

表7に示したオルガノシロキサン液組成物（OS液組成物）より選んだ液組成物を単独で膜状もしくは繊維状の

40

形状に維持してシロキサン硬化体を形成させ、シロキサンポリマー組成物に応用する例について説明する。

薄膜形状の場合：表7に示したOS液組成物より選んだ液組成物を、可塑剤入り軟質塩化ビニール板上に約25ミクロン厚の薄膜になるように流し、室温に72時間放置して薄い膜を形成せしめ、シロキサン硬化体からなる薄膜供試体とした。

繊維形状の場合：表7に示したOS液組成物より選んだ液組成物を、張り込んだ水の表面に約10ミクロン厚の薄膜状態に流し、室温に1時間放置して液組成物を薄膜状態でポリマー化を一部進行させて高粘性状態とし、これを上部に引上げて約0.1 mmφの太さの糸状繊維にし、この糸状繊維を約200℃に維持された加熱部を通過せしめる繊維を形成せしめ、シロキサン硬化体からなる繊維供試体とした。この薄膜供試体と繊維供試体について下記に示す耐熱性試験と柔軟性試験によりシロキサンポリマー組成物としての物性評価を行い、表8に併せ表示した。

【0114】試験方法：

(1) 耐熱性

供試体を250℃に保持された電気炉内に24時間暴露した後、暴露供試体の状態を観察し、縮み、破れ、溶け、変色等の異常状態が確認されない場合を耐熱性「有」、異常状態がある場合を耐熱性「無」と評価した。

(2) 柔軟性

表 8

試料番号	OS組成物	薄膜形状の場合		繊維形状の場合	
		耐熱性	柔軟性	耐熱性	柔軟性
M-1	S-1	有	有	—	—
M-2	S-4	—	—	有	有
M-3	S-5	有	有	—	—
M-4	S-11	—	—	有	有
M-5	S-13	—	—	有	有
M-6	S-15	有	有	—	—
M-7	S-16	—	—	有	有

以上の結果、本発明のオルガノシロキサン液組成物を膜状ないしは繊維状に形成せしめて硬化させると、それぞれ耐熱性があり、しかも柔軟性のあるフィルムないしは繊維の製造が可能であることが良く理解される。

【0116】実施例 4

(IV) 付着性ポリマー組成物としての応用

表7に示したオルガノシロキサン液組成物(OS液組成物)より選んだ液組成物を、単独もしくは填料等を配合して塗料もしくは結着剤バインダーとし、それぞれの用途でシロキサン硬化体を形成させた場合の付着性ポリマー組成物として応用例について説明する。

【0117】IV-1 透明塗膜の場合：鋼板に(II)項の試験方法耐熱性に記載の方法により、表7のOS液組成物より選んだクリアーなオルガノシロキサン液組成物を塗布し、表9に示す硬化条件によりシロキサン硬化体を透明塗膜で形成させ塗板供試体とした。この透明膜塗板供試体について、下記に示す表面硬度、密着性、耐熱性、不燃性、耐透水性、耐酸性、耐アルカリ性、たわみ性、耐候性試験方法により付着性ポリマー組成物としてのシロキサンポリマー組成物の物性評価を行い、その結果を表9に併せ表示した。

【0118】試験方法：

(1) 表面硬度

生成した塗板供試体をJIS K 5400の6.14記載の鉛筆引っかき試験法で測定し、その結果を鉛筆の硬度記号で表9に併せ示した。

(2) 密着性

塗板供試体を、JIS K 5400の6.15記載の碁盤目試験法に準拠して、塗板の塗布面にカッターナイフで1.0 mm間隔の碁盤目状の切込を6本づつ入れ、切込んだ碁盤目に上にセロハンテープを密着させてから剥がし、この時の塗

供試体を3 mmφの心棒に巻き付けた時に、供試体が破れたり、折れたり形状破壊がなく、再度膜状もしくは繊維状に広げた時に異常が認められない状態を柔軟性「有」、異常ある状態を「無」と評価した。

【0115】

20 膜面の剥れ状態を観察して、全く剥れや傷がない場合を25/25で評価し、剥れや損傷が生じた碁盤目の数を25/25の分子より減じて表示した。

(3) 耐熱性

(II)項の試験方法耐熱性に記載の方法と同様にして、塗膜供試体を250℃の電気炉内に24時間暴露し、電気炉より取り出し室温に放冷後、供試体の膜面を観察し、膨れ、クラック、剥れ等がなく、堅牢な状態にある時を耐熱性「有」、異常ある時を耐熱性「無」とした。

(4) 不燃性

30 塗膜供試体を酸素が充分に通う450℃の電気炉内に暴露し、供試体が自然焼して燃え上がったり、墨状炭素に変化する場合を不燃性「無」、以上のような変化がない場合不燃性「有」とした。

(5) 耐透水性

東洋濾紙No6を被塗布材料として試料を塗布した供試体を自然濾過用ロートに敷き、その中に水を注ぎ込み、この時供試体を通過する水の量を求め、通過水量が全くない場合を耐透水性「有」とし、少しでも通過水量がある場合を耐透水性「無」とした。

40 (6) 耐酸性

板ガラスを被塗布材料として塗布した供試体を、JIS K 5400の7.5記載の試験方法に準拠し、20℃の5重量%濃度硫酸溶液に30日間浸漬し、該試験板の表面に膨れ、あわ、剥れ、穴、軟化、溶出の発生がない時を耐酸性「有」、異常がある時を耐酸性「無」とした。

(7) 耐アルカリ性(耐Na性)

供試体の塗布面上にpH10に調製された苛性ソーダ(NaOH)溶液約5 ccを載せ、その上を湾曲した時計ガラスで被い揮散を防止して室温に24時間放置した後塗布面を洗浄して塗布面上の変化を観察し、変化がない時を耐アルカリ

性「有」、溶ける等の変化がある時を耐アルカリ性「無」とした。

(8) たわみ性

供試体をJIS K 5400記載の6.16記載の屈曲試験機を用いて心棒の直径3mm φ丸棒を介して屈曲させ、屈曲による塗膜面に異常がない場合をたわみ性「有」、異常ある場合をたわみ性「無」とした。

(9) 耐候性 (ウェザーメーター)

供試体をQUV 式ウェザーメーター (波長域280 ないし320 nm) を用いて55±15℃で照射と結露のサイクルで2500時間暴露し、暴露後の供試体塗膜面の光沢度を測定し、暴露前の供試体塗膜面の光沢度と比較した時の光沢度減少率(%)を求めて示した。光沢度減少率が10%以内の場合を耐候性「有」、減少率が10%以上の場合を耐候性「無」とした。

【0119】

表 9

試料番号		PC-1	PC-2	PC-3	PC-4	PC-5	PC-6	PC-7
OS液組成物		S-1	S-4	S-5	S-11	S-13	S-15	S-16
硬化条件	℃	15	25	40	80	170	200	150
	時間	100	72	20	0.80	0.20	0.10	0.20
試験結果	硬 度	2H	2H	2H	3H	3H	3H	3H
	密着性	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25
	耐熱性	有	有	有	有	有	有	有
	不燃性	有	有	有	有	有	有	有
	耐酸性	有	有	有	有	有	有	有
	耐Na性	有	有	有	有	有	有	有
	たわみ	有	有	有	有	有	有	有
	耐候性	有	有	有	有	有	有	有

以上の結果、本発明の無溶剤で一液保存性があるオルガノシロキサン液組成物は、鋼板に塗布すると湿気硬化により透明な硬化膜を形成し、その透明膜は一定の表面硬度を持ち、耐熱性で不燃で、耐酸性、耐アルカリ性、たわみ性、耐候性等に優れている付着性ポリマーとなり、基材の保護膜として有用であることがよく理解される。

【0120】

IV-2 填剤入り塗膜もしくは結着剤の場合

本実施例で用いた填剤を表10に示す。なお、これら填剤は予め約200℃の乾燥処理に付し一応脱水処理してから使用した。

表 10

試料番号	填 剤 名 称	主 成 分	粒 度
F-1	珪石粉末	SiO ₂	44μ 以下
F-2	焼成ケイ酸アルミ	Al ₂ O ₃ ・SiO ₂	44μ 以下
F-3	タルク粉末	MgO・SiO ₂	44μ 以下
F-4	シリカヒューム	SiO ₂	10μ 以下
F-5	アルミナ粉末	Al ₂ O ₃	44μ 以下
F-6	炭化ケイ素粉末	SiC	10μ 以下
F-7	鉱物繊維粉末	Al ₂ O ₃ ・SiO ₂	44μ 以下
F-8	ガラスビーズ	SiO ₂	80μ 以下
F-9	リン酸ケイ素粉末	2SiO ₂ ・P ₂ O ₅	44μ 以下
F-10	リン酸ホウ素粉末	B ₂ O ₃ ・P ₂ O ₅	10μ 以下
F-11	クロム酸亜鉛粉末	ZnO・CrO ₃	20μ 以下
F-12	特殊釉薬粉末	PbO・SiO ₂ ・B ₂ O ₃	10μ 以下
F-13	酸化チタン	TiO ₂	5μ 以下
F-14	有機系赤色顔料	キナクリドン系	5μ 以下
F-15	アルミ粉末ペースト	Al	20μ 以下

【0121】表10に示す200 ミクロン以下の粉末状填剤（活性剤、充填剤、顔料、着色剤）をOS-A B組成物より選択した液組成物（配合組み合わせは表11に表示）に添加し、アルミナボールを用いたSGミルに入れて約1時間稼動して填剤を分散せしめる。この填剤の分散混合された液組成物を表11に示す条件で養生工程に付して安定化させた後、硬化促進剤を混合配合（配合組み合わせは表11に表示）して塗料もしくは流動性ないし可塑性のある結着剤の材料試料とした。なお、試料番号PE-1、PE-2、PE-3 はエアガンによる吹付け法により、試料番号 PE-4 はロール法により、試料番号 PE-5、PE-6、PE-7 はコテにより、プラスト処理された鋼板上に施工した。この填剤の分散混合されたOS液組成物試料を表11に示す硬化条件に付して硬化させ塗膜もしくはバインダーに形成させて供試体とした。この供試体についてIV-1項に示した表面硬度、密着性、耐熱性、不燃性、耐透

水性、耐酸性、耐アルカリ性、たわみ性、耐候性試験方法ならびに下記に示す接着性試験方法(10)によりシロキサンポリマー組成物としての物性評価を行い、その結果を表11に併せ表示した。

(10)接着性試験方法

鋼板基材上に40×40×15 cm になるように作成した型の中に調製した混合液組成物を流し込み、25℃で7 日間養生して鋼板にシロキサン硬化体が接着した供試体を調製する。次いで、建設省建築研究所式の接着試験法に準拠して、試験機アタッチメントをエポキシ樹脂系接着剤で接着させ、試験機の油圧で上部の方向に引っ張り、被接着体とシロキサン硬化体との接着面が剥離させた時の荷重(P) から、接着力(kg/cm²)を測定し結着性を評価した。

【0122】

表 11-1

試料番号		PE-1	PE-2	PE-3	PE-4	PE-5	PE-6	PE-7
OS-AB 組成物 (表4)	番号	AB-10	AB-7	AB-8	AB-9	AB-3	AB-4	AB-5
	量部	100	100	100	100	100	100	100
填 劑 配 合 量 重 量 部	F-1	—	—	—	—	—	20	—
	F-2	10	—	5	5	30	30	30
	F-3	—	—	5	—	2	3	3
	F-4	—	—	—	—	3	5	5
	F-5	—	—	20	—	20	—	—
	F-6	—	—	20	—	—	—	—
	F-7	—	—	—	—	—	10	10
	F-8	—	—	—	—	250	100	100
	F-10	—	—	5	10	—	—	—
	F-11	—	—	—	10	10	—	—
	F-12	—	—	20	—	—	—	—
	F-13	—	30	5	20	20	—	10
	F-14	15	—	—	—	—	—	—
	F-15	—	—	15	—	—	—	—
養生条件℃・h		25×24	60×3	25×24	30×12	15×48	80×1	25×24
硬化剤	種類	C-13	C-12	C-11	C-13	C-13	C-13	C-13
	量部	10	5	5	10	10	10	10

表 11-2

試料番号		PE-1	PE-2	PE-3	PE-4	PE-5	PE-6	PE-7
硬化温度 ℃		22	200	150	30	25	25	25
硬化時間 H		120	0.05	0.3	120	120	120	120
試 験 結	硬 度	3H	4H	4H	3H	4H	4H	4H
	密着性	有	有	有	有	有	有	有
	耐熱性	有	有	有	有	有	有	有
	不燃性	有	有	有	有	有	有	有
	耐酸性	有	有	有	有	有	有	有

果	耐Na性	有	有	有	有	有	有	有
	たわみ	有	有	有	有	有	有	有
	耐候性	有	有	有	有	有	有	有
	接着性	22	28	30	30	35	40	40
主な用途		常乾エナメル等	熱乾塗料・被覆材等	熱乾耐熱被覆材等	常乾防錆被覆材等	床材・建材等	パインダー等	アンカー材等

【0123】以上の結果、本発明の無溶剤で一液保存性があるオルガノシロキサン液組成物は、湿気硬化によりシロキサンポリマー硬化体が有用な塗膜、被覆体や結着体に形成され、この付着性ポリマーは表面硬度を持ち、耐熱性で不燃で、耐酸性、耐アルカリ性、たわみ性、耐候性、接着性等に優れていることがよく理解される。

【0124】実施例 5

(V) 複合構造体としての応用

本実施例で用いた補強材、骨材、成型体等の材料を表12に示す。なお、これらの補強材、骨材、成型体等は予め約200℃の乾燥処理に付し充分脱水処理してから使用した。

表 12

試料番号	材 料 名 称	主な成分	粒 度
M-1	砂状珪石	SiO ₂	220 ~ 2000 μ
M-2	砂状アルミナ	Al ₂ O ₃	220 ~ 2000 μ
M-3	砂状炭化ケイ素	SiC	220 ~ 2000 μ
M-4	人工骨材粒	SiO ₂ ・Al ₂ O ₃	500 ~ 2000 μ
M-5	繊維状金属	ステンレス	0.3 × 12 mm
M-6	金 網	鉄	0.3 mmで5 mm目
M-7	ネット	ナイロン	0.2 mmで2 mm目
M-8	塊状産業廃棄物	Na ₂ SO ₄	2 cmφ×1.5cm

【0125】表12に示す大きさが200 ミクロン以上の材料（補強材、骨材、成型体）を、粉末状填剤（活性剤、充填剤、顔料、着色剤）が混合配合された混合OS液組成物（表11に表示されているPEシリーズ）と一体化させて複合組成物とした。この複合組成物を表13に示す硬化条件に付して複合組成物中でシロキサン硬化体を形成させ複合構造体の供試体とした。この供試体について、下記に示す耐熱性、不燃性、耐候性、圧縮強度試験方法によりシロキサンポリマーで複合された構造体の物性評価を行い、その結果を表13に併せ表示した。

試 験 方 法 :

(1) 耐 熱 性、(2) 不 燃 性および(3) 耐 候 性
透明塗膜試験方法の場合と同様

(4) 圧 縮 強 度

JIS A 1108に記載の方法に準拠し、本発明の液組成物で一体化された複合組成物を長方形の型(2×2 ×8 cm) の中で調製し、室温に7 日間放置した後脱型して複合構造体の供試体とする。この角状供試体をJIS A 1132に記載の方法に準拠しての圧縮試験機を用いて圧縮強度(kg/cm²)を求めた。

【0126】

表 13-1

試料番号		N-1	N-2	N-3	N-4	N-5
混合OS 液組成物 (表 11)	番号	PE-4	PE-2	PE-2	PE-3	PE-1
	重量部	100	100	100	100	100
材料 配合 量 (重量部)	M-1	40	—	—	—	—
	M-2	—	100	—	—	—
	M-3	—	200	—	—	—
	M-4	100	100	—	—	—
	M-5	100	—	—	—	—
	M-6	—	—	1000	—	—
	M-7	—	—	—	100	—
	M-8	—	—	—	—	400

表 13-2

試料番号		N-1	N-2	N-3	N-4	N-5
施工方法		混合	混合	流し込	流し込	流し込
硬化 条件	温度(℃)	20	80	100	25	20
	時間(H)	120	0.4	0.3	120	120
試験 結果	耐熱性	有	有	有	有	有
	不燃性	有	有	有	有	有
	耐候性	有	有	有	有	有
	圧縮強度	220	250	300	300	135
主たる用途		厚塗り 床材等	耐熱床 材等	建材等 構造物	建材等 構造物	廃棄物 処理等

【0127】以上の結果、本発明の無溶剤のオルガノシロキサン液組成物と填剤との混合液組成物を用いて、各種の補強材、骨材、成型体等の複合構造体を形成し得る材料と共に一体化させて湿気硬化させると、シロキサンポリマー硬化体がバインダー役で形成された複合構造体が、耐熱性、不燃性、耐候性、圧縮強度に優れた床材、建材構造物、廃棄物処理等に有効に利用されることがよく理解される。

【0128】実施例 6

(VI) シートとしての応用

市販されている①ガラス繊維製の不燃性ガラス繊維織物布(試料番号: R-1)と②ステンレス繊維製の325メッシュ

40 シュ目のフレキシブル金網(試料番号: R-2)の2種類をシート母体として選び、このシート母体に粉末状填剤(活性剤、充填剤、顔料、着色剤)が混合配合された混合OS液組成物(表11に表示されているPEシリーズ)を含浸塗布し、複合シート組成物とした。この複合シート組成物を表14に示す硬化条件に付してシロキサン硬化体で複合シートの供試体とした。この供試体について、形状ポリマー組成物および複合構造体の項で採用した試験方法により柔軟性、耐熱性、不燃性、耐候性試験でシロキサンポリマー組成物で複合化されたシートの物性評価を行い、その結果を表14に併せ表示した。

表 14

試料番号		RS-1	RS-2	RS-3	RS-4
シート母体種類		R-1		R-2	
混合OS液組成物		PE-1	PE-4	PE-1	PE-4
硬化温度 (℃)		25	80	22	150
硬化時間 (H)		96	0.4	96	0.3
試験結果	柔軟性	有	有	有	有
	耐熱性	有	有	有	有
	不燃性	有	有	有	有
	耐候性	有	有	有	有

【0129】以上の結果、本発明の無溶剤で一液保存性のあるオルガノシロキサン液組成物と填剤との混合液組成物を、シート母体に含浸塗布物は、湿気硬化により生成したシロキサン硬化体により一体化されてシートを形成し、この複合シートが柔軟性に富み、熱に強く燃えることなく耐熱性・不燃性があり、しかも耐候性に優れている有用な複合シートであることがよく理解される。

【0130】実施例 7

(VII) 建材としての応用

市販されている①アスベスト板（試料番号：U-1）と②ガラス繊維で補強された緻密なコンクリート素材による建材母材（試料番号：U-2）と③鋼板製外壁材（試料番号：U-3）の3種類を建築資材の母材として選び、この

20 建築資材の母材に粉末状填剤（活性剤、充填剤、顔料、着色剤）が混合配合された混合OS液組成物（表11に示されているPEシリーズ）を吹付け塗布し、オルガノシロキサン液組成物の塗布処理された建材とした。この建材を表15に示す硬化条件に付してシロキサン硬化体のポリマー組成物で表面処理された建材供試体とした。この供試体について、複合構造体の項で採用した試験方法により表面硬度、光沢、耐熱性、不燃性、耐候性緒試験をそれぞれ行い、シロキサンポリマー組成物で複合されたシートの物性評価を行い、その結果を表15に併せ表示した。

【0131】

表 15

試料番号		UM-1	UM-2	UM-3	UM-4	UM-5	UM-6
シート母体種類		U-1		U-2		U-3	
混合OS液組成物		PE-1	PE-4	PE-1	PE-4	PE-1	PE-4
硬化温度 (℃)		25	80	22	150	25	200
硬化時間 (H)		96	0.4	96	0.3	96	0.03
試験結果	表面硬度	3H	4H	3H	4H	3H	4H
	光沢	85	82	88	86	90	88
	耐熱性	有	有	有	有	有	有
	不燃性	有	有	有	有	有	有
	耐候性	有	有	有	有	有	有

【0132】以上の結果、本発明の無溶剤で一液保存性のあるオルガノシロキサン液組成物と填剤との混合液組成物からなるエナメル塗料を、建築資材の母材に吹付け塗布した建材は、湿気硬化法によりシロキサン硬化体の

塗膜で表面処理された建材を形成し、この建材が、熱強く燃えることなく耐熱性・不燃性があり、しかも表面光沢が良く耐候性に優れている建材であることがよく理解される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 09 D 183/06

識別記号

PMT

ZAB

CFH

庁内整理番号

9267-4F

FI

技術表示箇所

// C 08 J 5/18